

**ADVANCED
INORGANIC
CHEMISTRY**

A Comprehensive Text

F. ALBERT COTTON

PROFESSOR OF CHEMISTRY
MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY
CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS
and

GIOFFREY WILKINSON, F.R.S.

PROFESSOR OF INORGANIC CHEMISTRY
IMPERIAL COLLEGE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
UNIVERSITY OF LONDON, ENGLAND

Second Revised and Augmented Edition

INTERSCIENCE PUBLISHERS
A DIVISION OF JOHN WILEY & SONS
NEW YORK LONDON SYDNEY

Ф. КОТТОН,

Дж. УИЛКИНСОН

**СОВРЕМЕННАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

ХИМИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Перевод с английского

канд. хим. наук Е. К. ИВАНОВОЙ,
канд. хим. наук Г. В. ПРОХОРОВОЙ,
канд. хим. наук С. С. ЧУРАНОВА

Под редакцией

профессора К. В. АСТАХОВА

2 *часть*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА

1969

УДК 546

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ХИМИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Редакция литературы по химии

Инд 2 5-2
80 69

6

ВОДОРОД

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

6.1. Введение

Атом водорода по сравнению со всеми другими атомами имеет простейшую структуру. Он состоит из ядра с зарядом 1^+ и одного электрона. Известны три изотопа водорода: ^1H , ^2H (дейтерий D), ^3H (тритий T). Несмотря на то что изотопные эффекты для водорода наиболее значительны, что оправдывает использование разных названий для двух тяжелых изотопов, химические свойства H, D и T по существу идентичны, за исключением таких характеристик, как скорость и константы равновесия реакций. Эти эффекты будут рассмотрены позднее (разд. 6.10). Обычная форма существования элемента в свободном состоянии — двухатомная молекула, причем возможны разные комбинации — H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT, TD.

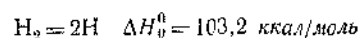
Наличие молекулярного водорода в атмосфере Земли — обычное явление; в форме соединений водород — один из наиболее распространенных элементов. Известны соединения водорода со всеми элементами, кроме инертных газов, и многие из них имеют особенно большое значение. Вода — наиболее важное соединение водорода; другие соединения, имеющие важное значение, — углеводороды, углеводы и различные органические вещества, аммиак и его производные, серная кислота, едкий натр и др. Водород образует больше соединений, чем любой другой элемент.

Водород образует наиболее легкие молекулы из всех веществ. Он не обладает цветом и запахом, практически не растворим в воде. Легче всего его получить при действии разбавленных растворов кислот на такие металлы, как цинк и железо, или электролизом воды; в промышленности водород можно получить термическим крекингом углеводородов, восстановлением воды коксом (реакция образования водяного газа) и другими путями.

Водород не очень реакционноспособен. Он горит на воздухе с образованием воды, при определенных условиях реагирует со взрывом с кислородом и галогенами. При высоких температурах газо-

образный водород восстанавливает многие окислы либо до окислов низших состояний окисления, либо до свободных металлов. При повышенных температурах в присутствии соответствующих катализаторов он реагирует с N_2 , образуя NH_3 . С электроположительными металлами и большинством неметаллов он образует гидриды. В присутствии платины или окиси платины водород способен каталитически восстанавливать в органических растворителях (таких, как спирт, уксусная кислота) многие органические соединения: насыщенные соединения можно восстановить до насыщенных, альдегиды — до спиртов, определенные нитросоединения — до аммиака или аминов и т. д. Несмотря на то что эти реакции гидрирования являются гетерогенными, соли и комплексы некоторых переходных металлов могут реагировать с водородом при комнатной температуре в гомогенной среде. Так, ацетат меди в хинолине и $(Ph_3P)_3RhCl$ в смеси этанола с бензолом могут выполнять функции катализаторов гидрирования, а Ag^+ , MnO_2 и другие ионы могут восстанавливаться молекулярным водородом в растворах. Полагают, что эти низкотемпературные реакции включают образование связи между переходными металлами и водородом (см. также стр. 18).

Диссоциация водорода — высокоэнталпийный процесс, что, в частности, объясняет его небольшую реакционную способность при низких температурах



При низких температурах в реакциях водорода с некоторыми переходными металлами может происходить гетеролитическое расщепление с образованием H^- , связанного с металлом, и H^+ , энергия, необходимая для такого процесса, вероятно, ниже ~ 30 ккал/моль*. При высоких температурах, в электрической дуге с большой плотностью тока, в разрядных трубках при низком давлении водорода или при ультрафиолетовом облучении возможно образование атомного водорода. Продолжительность его существования мала (промежуток времени, в течение которого половина атомов водорода рекомбинирует в молекулы, $T_{1/2} \sim 0,3$ сек). Теплота рекомбинации достаточна для получения очень высоких температур, и атомный водород можно использовать для сварки металлов. Атомный водород весьма реакционноспособен, причем он является сильным восстанавливающим агентом.

* Приведенная автором величина теплового эффекта реакции, вероятно, несколько уменьшена. Известно, что $H_2 = H + H - 103,2$ ккал/моль, $H = H^+ + e^- - 313$ ккал/атом, $H + e^- = H^- - 16$ ккал/атом. Из этих данных легко установить, что $H_2 = H^+ + H^- - 400$ ккал/моль. — Прим. ред.

6.2. Природа связи в соединениях водорода

Химия водорода проявляется главным образом в трех электронных процессах

1. *Потеря валентного электрона.* Потеря одного валентного электрона приводит к образованию иона водорода H^+ . Этот ион представляет собой просто протон. Его небольшие размеры ($r \sim 1,5 \cdot 10^{-13}$ см) по сравнению с размером атома ($r \sim 10^{-8}$ см) и наличие заряда приводят к тому, что протон обладает единственной в своем роде способностью возмущения электронных облаков, окружающих другие атомы. Поэтому протон никогда не существует как таковой, за исключением ионных пучков газа, в конденсированных фазах он неизменно соединяется с другими атомами или молекулами, например образуя ион H_3O^+ .

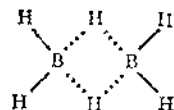
2. *Приобретение электрона.* Атом водорода может приобретать электрон, достигая при этом структуры гелия $1s^2$ и образуя гидрид-ион H^- . Такой свободный ион, вероятно, существует в солеобразных гидридах (например, KH и CaH_2), которые образует большинство электроположительных металлов. Существует также много гидридных комплексов как переходных, так и непереходных элементов. Однако в большинстве из них, особенно в тех, где электроположительный характер металла меньше, в связи металл — водород проявляется значительная доля ковалентности. Поэтому не существует резкой границы между гидридными комплексами и ковалентными гидридами, которые будут упомянуты в следующем разделе.

3. *Образование связи при возникновении общей электронной пары.* Когда атом водорода приобретает $1s^2$ -конфигурацию, это значит, что возникает связь при образовании общей электронной пары. Эта связь может быть гомеополарной, как, например, в молекуле H_2 , в других случаях она имеет полярную природу, например в HCl .

Различные формы связи водорода с другими элементами обсуждаются более подробно ниже. Природа протона и полное отсутствие какого-либо экранирования заряда ядра электронной оболочкой приводят к существованию таких форм химической связи, которые либо присущи только одному водороду, либо особенно характерны для него. Ниже даны некоторые из них (в деталях они будут обсуждены позже):

1) Образование многочисленных, часто нестехиометрических соединений с металлами. Обычно их называют *гидридами*, однако нельзя рассматривать их как простые солеобразные гидриды, так как они почти никогда не содержат гидрид-ионов.

2) Образование *водородных мостиковых связей* в электронодефицитных соединениях, как это изображено формулой 6.1.



6.1

3) Образование *водородных связей*.

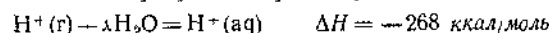
6.3. Ион водорода

Потенциал процесса ионизации



равен 13,595 эв ($\Delta H = 313 \text{ ккал/моль}$); он очень высок по сравнению с потенциалами ионизации других одновалентных элементов, таких, как щелочные металлы, и многих других, эта величина даже выше, чем первый потенциал ионизации ксенона. Поэтому можно показать, что, за исключением HF, связь водорода с другими элементами, как правило, должна быть ковалентной. Для HF энергия связи равна 5,9 эв. Для чисто ионной связи энергия может быть подсчитана как сумма: 1) 13,6 эв для ионизации H, 2) —3,5 эв — энергия присоединения электрона к атому фтора и 3) —15,6 эв — верхняя граница электростатической энергии ионной пары H^+F^- . Сумма равна —5,5 эв и, как верхняя граница, не слишком превышает действительную энергию связи. С другой стороны, для HCl экспериментально найденная энергия связи равна 4,5 эв, в то время как для чисто ионной связи верхним пределом является сумма —13,6—3,6—11,3 = —1,3 эв. Таким образом, устойчивость HCl практически нельзя объяснить чисто электростатическим взаимодействием.

Водород может образовать ион водорода *только* в том случае, если его соединения растворены в средах, способных *сольватировать* протоны. Таким образом, процесс сольватации является источником энергии, необходимой для разрыва связи, естественным следствием этого процесса является то, что протон H^+ никогда не существует в конденсированных фазах, но всегда обнаруживается только в виде сольватов H_3O^+ , R_2OH^+ и т. д. Порядок величины энергии сольватации можно оценить при рассмотрении реакции сольватации в воде.

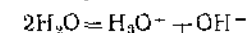


Соединения, которые образуют сольватированные ионы водорода в соответствующих растворителях, подобных воде, называются *кислотами*, или *протонными кислотами*.

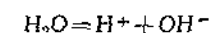
Поскольку наиболее важным аспектом химии иона водорода является его химия в водной среде, этот случай будет рассмотрен подробнее.

Природа иона водорода в воде, где его следует более строго называть ионом гидроксония H_3O^+ , обсуждается ниже. Ион водорода в воде обычно называют «водородным ионом», обозначая его H_3O^+ . Использование других названий, например «гидроксоний», до некоторой степени педантично, за исключением некоторых особых случаев. В целях удобства обычно пишут H^+ и предполагают, что ион гидратирован, так же как в подобных случаях многие катионы — Na^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} и т. д. — обычно записывают как самостоятельно существующие ионы, хотя понятно, что все они в воде сольватированы, например $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

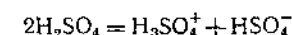
Сама вода слабо ионизирована



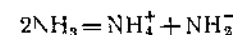
или



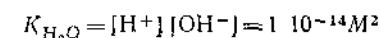
Известны и другие случаи *самоионизации* соединений, где одна молекула сольватирует протон, образующийся из другой молекулы, например, в чистой серной кислоте



или в жидком аммиаке

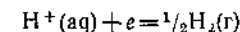


В водных растворах концентрацию ионов водорода часто характеризуют величиной pH, определяемой как $-\log_{10}[\text{H}^+]$, где $[\text{H}^+]$ — активность ионов водорода, которую можно считать примерно равной грамм-ионной концентрации ионов H^+ в очень разбавленных растворах. При 25°



Эта величина в значительной мере зависит от температуры. Если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, раствор называют нейтральным и $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, т. е. $\text{pH} = 7,0$. Растворы с более низкими значениями pH называются кислотными, с более высокими значениями pH — щелочными.

Стандартный водородный электрод позволяет определить значения потенциалов для всех других окислительно-восстановительных систем. Водородная ячейка, или водородный электрод, соответствует реакции



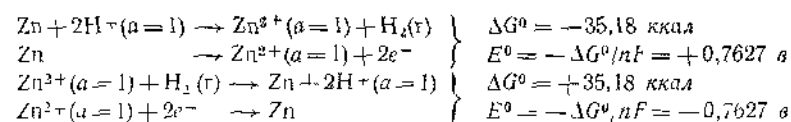
По определению потенциал этой системы равен нулю ($E^\circ = 0,000 \text{ в}$) при всех температурах, когда инертный металлический электрод погружают в раствор ионов водорода с активностью 1 (т. е. $\text{pH} = 0$),

находящийся в равновесии с газообразным H_2 при давлении 1 ат. Потенциалы всех других электродов относят к этому нулевому значению. Абсолютные потенциалы других электродов могут быть либо больше, либо меньше, а следовательно, некоторые из них должны иметь положительные, а другие — отрицательные значения потенциалов относительно стандартного водородного электрода. Несмотря на то что эта тема, строго говоря, не является аспектом химии водорода, все же в целях удобства она кратко будет рассмотрена здесь.

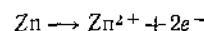
Сложности, которые до некоторой степени вызываются условностью так называемого электрохимического знака, часто являются результатом того, что термином «электродный потенциал» обозначают два разных понятия:

1) *Потенциал реального электрода*. Например, цинковый стержень в водном растворе ионов цинка с активностью 1 ($a = 1$) при 25° имеет потенциал, равный $-0,7627$ в, по отношению к стандартному водородному электроду. Относительно знака не может быть сомнений, так как если этот электрод и водородный электрод соединить солевым мостиком, то для того, чтобы измерить потенциал между ними, необходимо цинковый стержень соединить с отрицательной клеммой потенциометра, а водородный электрод — с положительной клеммой. С физической точки зрения цинковый электрод богаче электронами, чем водородный электрод.

2) *Потенциал реакции в полуреакции*. Используя в качестве примера ту же химическую систему и учитывая, что свободная энергия стандартного водородного электрода по Гиббсу также принята равной нулю, можно записать:

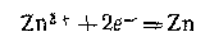


Поскольку металлический цинк действительно растворяется в кислых растворах в условиях, оговоренных при определении понятия стандартного электрода, то стандартное изменение свободной энергии, по Гиббсу, должно быть отрицательным для первой пары реакций и положительным — для второй. Потенциал цинковой пары, найденный из уравнения $\Delta G^0 = -nFE^0$ (n — число электронов, равное 2; F — числ. Фарадея), не должен изменять знак. Химическая реакция в одном направлении



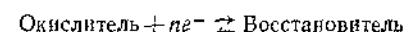
заклывается в окислении, и ее потенциал является *потенциалом окисления*, знак которого определяется так называемым американ-

ским, или латимеровским, соглашением о знаках. Та же реакция, записанная в обратном направлении,



представляет собой восстановление, и ее потенциал является *потенциалом восстановления* в соответствии с европейским соглашением. Не может быть никаких сомнений относительно того, какой потенциал уместно использовать для каждого направления реакции в том случае, если превращение протекает полностью.

Проверка показала, что потенциал восстановления имеет тот же знак, что и потенциал реального электрода. В связи с этим Международный союз по теоретической и прикладной химии (ЮПАК) в 1953 г. рекомендовал стокгольмскому конгрессу союза принять, что *электродным потенциалом следует называть только потенциал восстановления*; эта рекомендация учтена в настоящем издании этой книги. Поэтому все реакции в полуреакциях следует записывать в виде

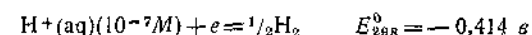


и уравнение Нернста для электродного потенциала E следует записывать в следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{2,3026 RT}{nF} \log_{10} \frac{\text{активность окислителя}}{\text{активность восстановителя}} \quad (6.2)$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. С другой стороны, можно иногда говорить об электродном потенциале пары, например Fe^{3+}/Fe^{2+} , давая ему знак, относящийся к реакции, записанной в форме реакции восстановления.

Для чистой воды, в которой активность H^+ составляет только 10^{-7} , электродный потенциал в соответствии с уравнением (6.2) более отрицателен, чем стандартный потенциал, т. е. водород становится более сильным восстановителем



В щелочном растворе, в котором активность OH^- равна 1 М, потенциал равен $-0,83$ в. В отсутствие перенапряжения (исчезновение обратимости реакции на поверхностях определенных металлов) водород выделяется из чистой воды реагентами, электродные потенциалы которых более отрицательны, чем $-0,414$ в. Аналогично некоторые ионы, например U^{3+} , для которого стандартный потенциал системы U^{4+}/U^{3+} равен $-0,61$ в, будут окисляться водой с выделением водорода.

Многие электроположительные металлы или ионы, даже если они не выделяют H_2 из воды, будут окисляться при большой

концентрации ионов водорода. Так, для получения H_2 из разбавленных растворов кислот обычно используют Zn или Fe .

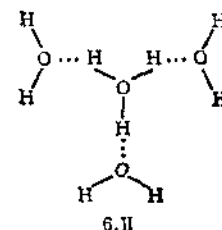
Ион гидроксония H_3O^+ . Продолжительность жизни иона H_3O^+ в воде очень мала ($T_{1/2} \sim 10^{-14}$ сек), так как все протоны очень быстро мигрируют от одного атома кислорода к другому. Доказательства существования H_3O^+ в кристаллических решетках были получены при изучении ЯМР, ИК- и рамановского спектров твердых гидратов большого числа кислот. В этих соединениях протон вследствие малого размера не может занимать места в узлах решетки и должен поэтому а) или существовать в виде H_3O^+ , или б) оставаться связанным с каким-либо атомом в молекуле кислоты, например $H_4[Ge(CN)_6]$ (см. стр. 29). Десять кислот, которые содержат H_3O^+ , приведены в табл. 6.1, в частности в некоторых других кислотах протон или протоны остаются связанными в молекулах кислоты.

Таблица 6.1
Строение некоторых твердых гидратов кислот

Обычная формула	Действительно обнаруженные частицы
$HCl \cdot H_2O$	H_3O^+ , F^-
$HCl \cdot H_2O$	H_3O^+ , Cl^-
$HBr \cdot H_2O$	H_3O^+ , Br^-
$HI \cdot H_2O$	H_3O^+ , I^-
$HClO_4 \cdot H_2O$	H_3O^+ , ClO_4^-
$HNO_3 \cdot H_2O$	H_3O^+ , NO_3^-
$H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$	$2H_3O^+$, $PtCl_6^{2-}$
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	H_3O^+ , HSO_4^-
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	$2H_3O^+$, SO_4^{2-}
$H_2SeO_4 \cdot H_2O$	H_3O^+ , $HSeO_4^-$
$C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$	$C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$

Поведение H_3O^+ в кристаллической решетке весьма напоминает поведение NH_4^+ . Так, $[H_3O^+][ClO_4^-]$ и $[NH_4^+][ClO_4^-]$ образуют изоморфные кристаллы. Основное различие между соединениями H_3O^+ и NH_4^+ заключается в более низких точках плавления первых, что ведет к тому, что они имеют меньшее практическое значение. Структура H_3O^+ , как оказалось, представляет уплощенную тригональную пирамиду с углом HOH примерно 115° . Существуют доказательства того, что H_3O^+ в растворах довольно сильно связывает другие молекулы воды, притом иными, вероятно, атомы водорода своими несколькими положительно заряженными атомами водо-

рода так, что водные «ионы водорода» в действительности обладают структурой, близкой к структуре, показанной формулой 6.11.

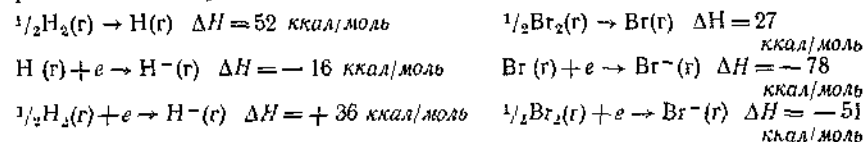


Другой ион гидроксония, существование которого в кристаллах, по-видимому, доказано, — ион $[H_5O_2]^+$. ИК-спектры продуктов присоединения хлористоводородной кислоты к комплексам транс-дихлорбисэтилендиамина с Cr , Co и Rh , например $[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$, показывают отсутствие в них H_2O и H_3O^+ , и поэтому их лучше записывать [1] в виде $[M^{III}en_2Cl_2]^+$, $[H_5O_2]^+$, $2Cl^-$.

ГИДРИДЫ И ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

6.4. Гидрид-ион, H^- ; солеобразные гидриды

Образование однозарядного положительного иона H^+ (или H_3O^+ и др.) предполагает, что водород в периодической системе элементов следовало бы поместить в одну группу со щелочными металлами. С другой стороны, образование гидридного иона позволяет провести аналогию с галогенами. Такие попытки сопоставления водорода с другими элементами могут ввести в заблуждение. Водород обладает очень слабым сродством к электрону и стремление к образованию отрицательного иона у него гораздо ниже, чем у более электроотрицательных галогенов. Это видно из сравнения энергии реакций их образования



Таким образом, вследствие эндотермичности иона H^- только сильно электроположительные металлы — щелочные или щелочноземельные — образуют соли или солеобразные гидриды, подобные $NaNH_2$ и CaH_2 . Ионный характер этих соединений следует из их высокой электропроводности, высоких точек плавления, а также из

того факта, что при электролизе их растворов в расплавленных галогенидах щелочных металлов (см. ниже) водород выделяется *на аноде*.

Изучение дифракции рентгеновских лучей и нейтронов показало, что в этих гидридах ион H^- обладает кристаллографическим радиусом, средним между кристаллографическими радиусами F^- и Cl^- . Следовательно, энергии ионных решеток гидридов, равно как фторида и хлорида данного металла, будут близки между собой. Эти факты, а также рассмотрение циклов Борна—Габера позволяют заключить, что *только* наиболее электроположительные металлы *могут* образовать ионные гидриды, так как в этих случаях для образования иона металла требуется относительно небольшая энергия.

Известные солеобразные гидриды и некоторые их физические свойства приведены в табл. 6.2. Теплоты образования солеобразных гидридов по сравнению с теплотами образования галогенидов щелочных металлов, которые равны примерно 100 ккал/моль, свидетельствуют о невысокой стабильности гидрид-ионов.

Таблица 6.2
Солеобразные гидриды и некоторые их свойства

Соль	Теплота образования ккал/моль	Расстояние M—H, Å	Кажущийся радиус H^- , Å
Кристаллическая структура типа NaCl			
LiH	21,7	2,04	1,35
NaH	14,4	2,44	1,47
KH	14,2	2,85	1,53
RbH	20,3	3,02	1,53
CsH	19,9	3,19	1,50
Орторомбическая кристаллическая структура			
CaH_2	46,6	6	—
SrH_2	42,2	—	—
BaH_2	41,0	—	—

^a См. текст

^b Существуют два разных набора расстояний M—H в этих кристаллических решетках с разницей ~ 0,3 Å

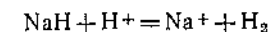
Для относительно простой двухэлектронной системы иона H^- можно вычислить эффективный радиус свободного иона и получить значение 2,08 Å. Интересно сравнить эту величину с некоторыми другими, например: 0,93 Å для атома He, ~0,5 Å для атома H, 1,95 Å для кристаллографического радиуса Br^- и 0,30 Å для ковалентного радиуса водорода, а также с величинами «кажущихся» кристаллографических радиусов H^- , приведенных в табл. 6.2. Последние получены вычитанием радиусов по Гольдшмиду для ионов металлов из экспериментально найденных расстояний M—X

Величина 2,08 Å для радиуса свободного H^- на первый взгляд оказывается непомерно большой, причем она более чем в два раза превышает радиус He. Эти данные следуют из того, что заряд ядра H^- составляет только половину заряда ядра атома He и что электроны взаимно отталкиваются и экранируют друг друга (~ на 30%) от влияния ядер. Из табл. 6.2 видно, что кажущийся радиус H^- в щелочных гидридах не достигает величины 2,08 Å, а также что он заметно уменьшается с уменьшением электроположительного характера металла. Небольшие в общем смысле размеры, вероятно, являющиеся частично следствием легкой сжимаемости несколько диффузного иона H^- , частично — следствием определенной степени ковалентности связей.

Кристаллический радиус H^- , равный примерно 1,53 Å, кажется сопоставимым с кристаллическими радиусами по Полингу и сравним с расстояниями в ионных кристаллах, в которых поляризация минимальна [2a].

Химические свойства солеобразных гидридов. Солеобразные гидриды представляют собой белые кристаллические вещества с чрезвычайно высокой реакционной способностью; они легко образуются при непосредственном взаимодействии металла с газообразным водородом при температуре около 700°. Они растворяются в расплавленных галогенидах щелочных металлов, и при электролизе таких растворов (например, раствора CaH_2 в $LiCl + KCl$ при 360°) на аноде выделяется водород. Сам LiH можно расплавить без разложения.

При изучении реакционной способности этих гидридов исходят из формального рассмотрения $H-H$ как исключительно слабой кислоты (экстраполяция от сильной HCl к слабой кислоте HF), образующей соли MH . Так, H^- быстро и полностью реагирует с любыми веществами, даже образующими следы H^+ , например с водой, по уравнению



Можно подсчитать, что стандартный потенциал пары H_2/H^- равен $-2,25$ в, а отсюда следует, что H^- должен быть одним из самых сильных восстановителей.

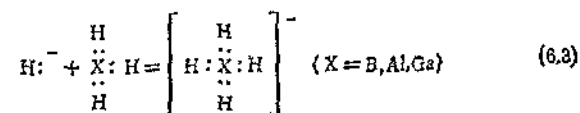
Как можно было ожидать, солеобразные гидриды являются отличными восстанавливающими агентами. LiH и CaH_2 часто используют для этих целей в препаративной химии, а CaH_2 применяют также в качестве осушителя, хотя комплексные гидриды, подобные $LiAlH_4$ или $NaBH_4$ (см. ниже), используют много чаще. Некоторые солеобразные гидриды самопроизвольно воспламеняются на воздухе, вероятно, вследствие экзотермического гидролиза следами пара воды. При высокотермическом разложении гидридов образуются металл и водород [2б].

6.5. Гидридные комплексы

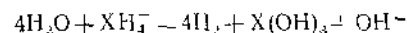
Гидридные комплексы — соединения, которые если не буквально, то по крайней мере формально можно рассматривать как соединения, содержащие ионы H^- , координированные ионами металлов. Действительно, такое описание во многих случаях очень формально, но тем не менее полезно при объяснении химических свойств.

1. *Непереходные элементы.* Наиболее важные гидридные комплексы непереходных элементов образованы бором, алюминием и галлием, например: $Na[BH_4]$, $Li[AlH_4]$, $Li[GaH_4]$, $U[BH_4]_4$, $Al[BH_4]_3$ и $Na[BH(OCH_3)_3]$. Считают, что все ионы XH_4^- имеют тетраэдрическое строение, так как это было установлено для BH_4^- -иона. Открытие и изучение этого класса соединений (особенно $LiAlH_4$) Шлемпером, Брауном и др. относится к наиболее крупным достижениям неорганической химии из-за возможности широкого использования этих гидридов в качестве восстановителей и источников H^- -ионов.

Химию этих соединений можно понять, рассмотрев гипотетическое равновесие (6.3), представляющее их образование.



Группа XH_3 ведет себя как акцептор электронов, а гидрид-ион — как донор электронов. Поэтому можно ожидать, что гермическая и химическая устойчивость трех анионов должна изменяться в соответствии с поведением кислот Льюиса XH_3 , т. е. в следующем порядке: $B > Al > Ga$. Экспериментальные данные в целом совпадают с этим. Так, гидролиз ионов XH_4^-



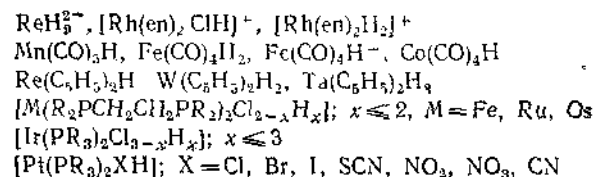
вероятно, начинается взаимодействием XH_4^- с H^+ , ведущим к образованию H_2 и XH_3 , причем образующийся гидрид реагирует далее. Действительно, XH_3 конкурирует с ионом H^+ как акцептор ионов H^- . Так, борогидрид натрия довольно хорошо растворим в воде, причем первоначальному разложению он подвергается только в небольшой степени, однако это приводит к тому, что раствор становится щелочным, что препятствует дальнейшему гидролизу. $NaBH_4$, естественно, полностью гидролизует в кислотах, однако натриевые соли AlH_4^- и GaH_4^- быстро, и часто со взрывом, гидролизуются чистой водой.

Устойчивость и другие свойства приведенных солей XH_4^- зависят также и от природы катиона. В то время как $NaBH_4$ полностью нестойкое соединение, большинство других борогидридов и соли AlH_4^-

и GaH_4^- обладает значительно ковалентным характером связи. Если катион, как в $Be(BH_4)_2$ или $Al(BH_4)_3$, обладает значительной акцепторной силой, то он будет стремиться к разрушению группы XH_4^- , особенно в случаях AlH_4^- и GaH_4^- , где центральный атом металла до некоторой степени более слабый акцептор. Таким образом, как предположительно крайний случай, $Al(BH_4)_3$ является чрезвычайно реакционноспособным соединением и представляет собой неустойчивую жидкость (т. пл. — $64,5^\circ$), легко растворим в органических растворителях. $Be(BH_4)_2$ — твердое вещество, возгоняющееся при 90° и нерастворимое в неполярных средах. Более ковалентные гидридные комплексы быстро, часто со взрывом, гидролизуются водой и самовоспламеняются на воздухе. Сведения о структуре, необходимые для установления природы связи в этих ковалентных соединениях, отсутствуют, но полагают, что в них существуют водородные мостиковые связи между группами XH_4 и катионами, подобные, вероятно, тем связям, которые предполагаются в BeH_2 и MgH_2 , и, как известно, существуют в бороводородах.

Эти гидридные комплексы в основном применяют в качестве восстанавливающих агентов в органической и неорганической химии. Наиболее важные из них $LiAlH_4$ и $Na(K)BH_4$ растворимы в некоторых эфирах, например в диметилевого эфире диэтиленгликоля (см. стр. 293 и 107).

2. *Переходные элементы.* Гидридные комплексы переходных элементов получены совсем недавно [3]. Чаще всего их получают действием BH_4^- на галогенидные комплексы, но в отдельных случаях используют другие методы. Некоторые типичные комплексы приведены ниже:



В соответствующих разделах книги отдельные соединения будут обсуждены более подробно. Однако некоторые наблюдения, касающиеся этих соединений как самостоятельного класса, все же можно рассмотреть здесь:

а) во всех случаях, для которых имеются структурные данные [4а], есть основания считать, что водород является обычным одноатомным отрицательно однозарядным лигандом, т. е. H^- . Раннюю точку зрения, в соответствии с которой водород считали связанным так, что он не давал нормального вклада при координации у атома металла, приходится исправлять каждый раз, когда появляются новые структурные данные;

б) в структурном и стехиометрическом отношении H^- способен к обмену с такими лигандами, как Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- и т. д., хотя известны некоторые гидридные комплексы, которые не имеют аналогов, содержащих какие-либо из перечисленных выше лигандов, например ReH_5^{2-} и $Co(CO)_4H$.

в) гидридные комплексы обычно более устойчивы, когда другие лиганды принадлежат к кислотам π -типа (см. гл. 27);

г) для координированного H^- -иона в комплексах переходных металлов характерно проявление ядерного резонансного поглощения в очень высоких магнитных полях, а именно при $\tau = 15-40$ по сравнению с $\tau < 10$ для большинства соединений водорода. Несмотря на то что величину и направление химического сдвига можно объяснить высокой электронной плотностью вокруг протона, в настоящее время полагают [46], что имеют значение и более тонкие электронные факторы;

д) в ИК-спектрах комплексов обнаруживаются колебательные полосы $M-H$ в области $1700-2250\text{ см}^{-1}$;

е) есть основание считать, что в спектрохимическом ряду [5] гидрид-ион находится между H_2O и NH_3 (см. разд. 26.5), но его положение может зависеть от природы других лигандов, координированных вокруг атома металла.

6.6. Ковалентные соединения водорода

Большое число соединений водорода представляют собой такие, в которых атом водорода образует с атомами других элементов общую электронную пару; соединений водорода с углеродом множество, и большинство менее металлических элементов также образует многочисленные водородные соединения. Многие из них летучи, причем одни газообразные, другие — жидкие.

Химия многих таких соединений сильно зависит от природы элемента, с которым связан водород, в частности, зависит от степени кислотности, которую проявляют соединения при различных условиях (см. позже). Здесь уместно сделать несколько замечаний о ковалентных соединениях водорода.

За исключением самого H_2 , в котором различие в электроотрицательности равно нулю и резонансные структуры $H^+H^- \leftrightarrow H^-H^+$ имеют одинаковый вес и их вклад составляет несколько процентов, все $H-X$ -связи обладают некоторым полярным характером. Как будет видно в дальнейшем, главное химическое различие возникает из ориентации диполя связи $H-X$. Несмотря на полярную природу связи $H-X$ и на возможность ионизации и кислотного поведения при растворении в полярных растворителях, многие соединения этого класса часто называют ковалентными гидридами. Так, хотя HCl

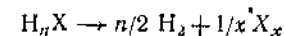
при растворении в воде ведет себя как сильная кислота, в неполярных растворителях (например, в бензоле) он не диссоциирует и способен существовать в газообразном состоянии. В конденсированных фазах таких ковалентных гидридов между молекулами проявляются только диполь-дипольное притяжение и вандерваальсовы силы (в некоторых особых случаях проявляются также водородные связи).



Рис. 6.1. Изменения средних энергий связи $H-X$.

По-видимому, прочность $H-X$ -связей и термическая устойчивость ковалентных гидридов зависят от электроотрицательности и размера атома элемента X . Прочность связи в некоторых бинарных гидридах показана на рис. 6.1. Легко можно заметить довольно незначительное *уменьшение* прочности связи при *увеличении* порядкового номера Z в группе и вообще *увеличение* вдоль любого периода.

Термическая устойчивость является лишь грубой характеристикой прочности связи, но она полезна тогда, когда энергия связи точно неизвестна. Термическая устойчивость в смысле сопротивления реакции



незначительно уменьшается с увеличением Z . Вообще для двух элементов с примерно равной электроотрицательностью *более тяжелый* элемент образует менее устойчивые гидриды. Так, по своей устойчивости $CH_4 > H_2S$ и $PH_3 > TeH_2$.

Соотношение прочности связи $H-X$ и кислотности в водных растворах будет рассмотрено на стр. 40.

Летучие бороводороды (например, B_2H_6 , B_4H_{10}) необычны в том отношении, что они являются электронодефицитными гидридами, обладающими водородными мостиками (см. гл. 10).

электрона атома металла, который может занимать электропроводящие уровни в твердых соединениях. Теплоты образования фазы MH_2 имеют порядок 40—50 ккал/моль. Гидрид урана UH_3 представляет собой черный пирофорный порошок, который образуется при непосредственном воздействии водорода на металл; соотношение фаз в системе U—H показывает, что никакой фазы UH_2 не существует (с другой стороны, плутоний также обнаруживает

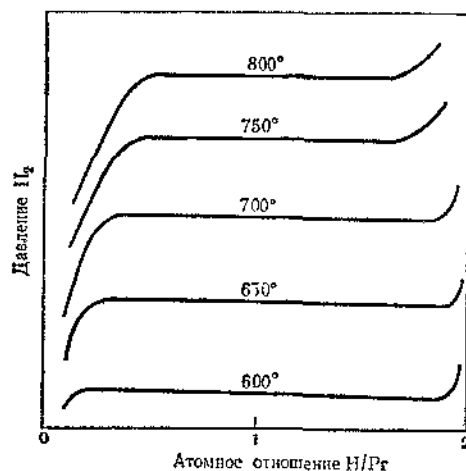


Рис. 6.3. Изотермы давление—состав твердой фазы для системы Pt—H.

и фазу PtH_2). UH_3 —стехиометрическое соединение с довольно сложной структурой; реакция его образования весьма экзотермична, $\Delta H_f^\circ = -30,8$ ккал/моль.

Титан, цирконий и, по-видимому, гафний экзотермично поглощают водород, образуя нестехиометрические соединения состава $TiH_{1,7}$ и $ZrH_{1,9}$. В результате присоединения такого количества водорода изменяется кристаллическая решетка, однако соотношение фаз изучено недостаточно. TiH_x и ZrH_x находят применение в промышленности в качестве восстанавливающих агентов. Остальные переходные металлы имеют, по-видимому, небольшое сродство к водороду и не образуют каких-либо строго определенных бинарных гидридов. Некоторые из них, в том числе Fe, Co и Ni, как сообщалось в литературе, дают черные пирофорные гидриды, подобные NiH_2 , если обрабатывать водородом суспензии их солей в растворах репиктивов Гриньяра; последние работы показали, что, вероятно, такие соединения не образуются. Палладий—единственный металл, который поглощает заметные количества газообразного водорода, но при комнатной температуре соотношение H/Pd не пре-

восходит $\sim 0,7$. Некоторые факты позволяют предположить, что образуется беспорядочная нестехиометрическая фаза идеального состава PdH , но точная природа «гидрида палладия» все еще остается неопределенной.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

6.8. Экспериментальные доказательства

Вещества, содержащие водород, связанный с электроотрицательными элементами, часто проявляют свойства, хорошо объяснимые на основании предположения, что атом водорода обладает небольшим, но заметным сродством к другому электроотрицательному атому, в то же время оставаясь по-прежнему сильно связанным с первым атомом. Эта относительно слабая вторичная связь называется водородной связью. Для обозначения водородной связи между атомом H, связанным первоначально с атомом X, и другим атомом Y, который имеет одну или более свободных электронных пар, используют следующую схему:



Ниже приведены некоторые основные экспериментальные доказательства существования и свойства водородной связи:

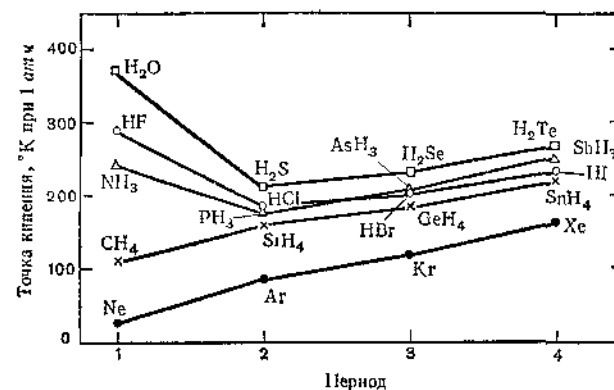


Рис. 6.4. Точки кипения некоторых молекулярных гидридов.

1. Молекулярная ассоциация. Если построить график зависимости температуры кипения ковалентных гидридов (а также для сравнения температур кипения инертных газов и гидридов IV группы) от положения элемента в периодической системе (рис. 6.4),

то будет видно, что точки кипения H_2O , HF и NH_3 сдвинуты от линий в направлении, указывающем на некоторые дополнительные межмолекулярные взаимодействия, которые в других соединениях проявляются незначительно. На рис. 6.5 показана зависимость теплот испарения тех же веществ от положения элементов в периодической таблице. Из обоих графиков следует, что только гидриды F, O и N обладают значительным межмолекулярным взаимодействием, определяемым существованием сильных водородных связей, хотя и HCl проявляет небольшие отклонения. Достаточно сказать, что все экспериментальные данные свидетельствуют о том, что

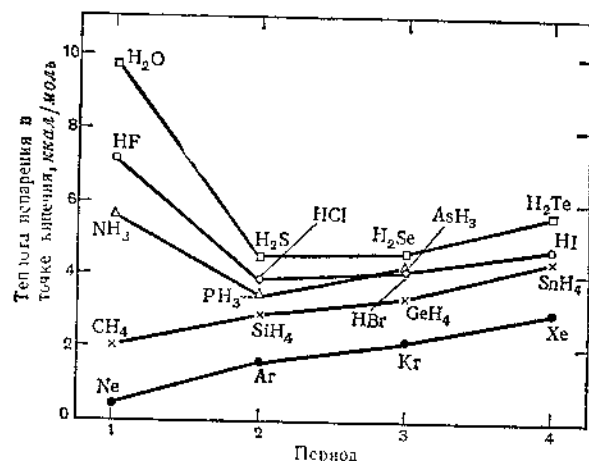


Рис. 6.5. Теплоты испарения некоторых молекулярных гидридов.

водородные связи наиболее значительны, когда элементами X и Y являются F, O, N или Cl. Как видно из рис. 6.4 и 6.5, метан не образует никаких заметных водородных связей. Однако, если углерод, связанный с водородом, соединен еще и с достаточно сильной электроотрицательной группой, например так, как в HCCl_3 и HCN , то возможно образование межмолекулярной водородной связи. Рис. 6.5 показывает также порядок величин сил, о которых шла речь, а именно энергия 1—10 ккал/моль по сравнению с 30—100 ккал/моль для обычных химических связей.

Пока еще не получены доказательства того, что все указанные выше эффекты действительно обусловлены спецификой водородной связи, которая была постулирована выше. Другой хорошо известный и явно рассеивающий сомнения случай молекулярных ассоциатов, который позволяет понять многие детали, — это димеризация карбоновых кислот. Так, димер уксусной кислоты имеет конфигу-

рацию, приведенную на рис. 6.6, и энтальпию диссоциации, равную 13,8 ккал/моль димера.

2. Изучение дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Если положение атомов водорода нельзя определить непосредственно при

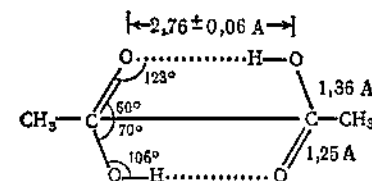


Рис. 6.6. Структура димера уксусной кислоты.

помощи рентгеновских лучей, тем не менее изучение дифракции рентгеновских лучей позволяет получить много сведений о водородных связях. Так, найдено, что ортоборная кислота H_3BO_3 построена из близко расположенных параллельных слоев в указанной на рис. 6.7 геометрии. Изучение структуры H_3BO_3 дает достаточные

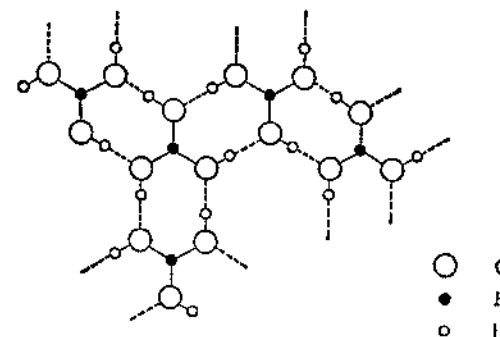


Рис. 6.7. Структура борной кислоты, демонстрирующая водородные связи.

сведения относительно положения атомов водорода. Вообще измерены только расстояния между X и Y. Таким образом, структурные исследования не дают ответа на вопрос, где расположен протон на оси XY, или даже о том, является ли группировка $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ действительно линейной. Тем не менее расстояние само по себе важно, так как оно короче, чем было бы для соседних, но связанных неводородной связью XY пар. Так, в кристаллическом NaHCO_3 существует четыре типа O—O-расстояний (между атомами O разных бикарбонат-ионов) величиной 2,55; 3,12; 3,15 и 3,19 Å. Три последних значения примерно равны удвоенным вандерваальсовым кислородным радиусам, но первая величина 2,55 Å соответствует связи

О — Н · О Измерением дифракции нейтронов можно определить положение атомов водорода, так как рассеивание тепловых нейтронов ($\sim 0,1$ эв) в первом приближении одинаково для всех ядер, независимо от атомного номера. Эти измерения осуществлены в настоящее время для нескольких десятков соединений

Данные по энтропии Начнем непосредственно с частного примера — со льда. Структура льда такова, что каждый атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами водорода, при этом два

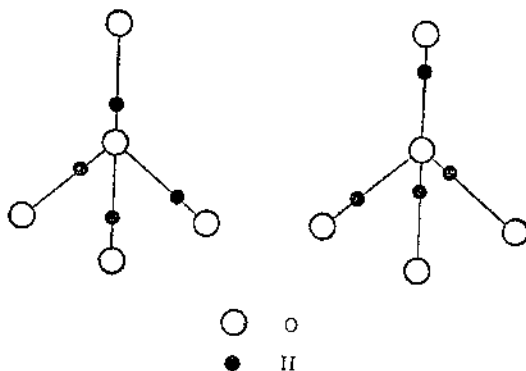


Рис. 6.8. Две возможные конфигурации окружения атома кислорода во льду

атома водорода связаны с атомом кислорода ковалентно, два других образуют с ним водородные связи, оставаясь связанными с другими атомами кислорода. Вследствие протяженной трехмерной структуры возможны несколько вариантов расположения вокруг каждого атома кислорода четырех атомов водорода, два из которых находятся в непосредственной близости к атому кислорода, а два других — ближе к соседним атомам кислорода. Два из возможных вариантов показаны на рис. 6.8. Энтропию можно определить статистически по уравнению

$$S = -R \ln W$$

где R — универсальная газовая постоянная ($\sim 2,0$ кал/град·моль), а W — вероятность состояния системы. Когда температура системы приближается к абсолютному нулю, то можно допустить, что система стремится к состоянию с наименьшей энергией, и если существует только одно состояние с более низкой энергией, чем все остальные, то вероятность существования системы в таком состоянии при 0°K будет равна 1. Следовательно, $S_0^\circ = -R \ln 1 = 0$, что составляет сущность третьего закона термодинамики. Если, однако, указанная выше модель льда правильна, т. е. если связи водорода, как это и есть в действительности, несимметричны, то тогда будет более

чем один способ расположения атомов водорода в пространстве, так чтобы каждый атом кислорода был окружен двумя близко находящимися от него атомами водорода и двумя атомами водорода, расположенными на большем расстоянии, при этом вероятность того, что какое-либо расположение будет «замораживаться» при понижении температуры, будет меньше 1 и энтропия кристалла льда будет больше 0. В качестве аргумента, который не был приведен здесь, можно показать, что вероятность любого частного расположения (с позиций приведенного выше уравнения) равна $2/3$, энтропия при этом равна 0,81. Экспериментально, путем сравнения термодинамических и спектроскопических данных, получена величина энтропии $0,81 \pm 0,05$, что хорошо подтверждает несимметричную модель. Ясно, что если бы группы ОНО были бы симметричны, то не могла бы быть в нулевой точке конфигурационная энтропия.

Аналогичное подтверждение вывода о несимметричных связях водорода было получено для других кристаллов, например KH_2PO_4 и $\text{Ag}_3\text{H}_3\text{IO}_6$.

Интересно отметить, что для KHF_2 , который содержит ионы K^+ и HF_2^- , не обнаружено остаточной энтропии. Более того, спектр ЯМР подтвердил симметричное расположение атомов в FHF^- -ионе. Вследствие недостаточности данных о положении атомов водорода установлено лишь несколько подтвержденных случаев симметричных водородных связей. Общеизвестно, что, когда расстояние О · · О (или, в общем случае, $\text{X} \cdot \cdot \text{X}$) уменьшается, связи становятся более симметричными, но расстояние (если вообще таковое существует), при котором минимум потенциальной энергии приходится точно на середину линии О · · О, неизвестно. Некоторые авторы полагают, что это может быть при расстоянии $\sim 2,45$ А, но другие исследователи приводят доказательства того, что это не может быть при расстоянии больше $\sim 2,30$ А. Для кислой калиевой соли малеиновой кислоты и некоторых других соединений исследование указывает на наличие симметричных связей, хотя трудно быть уверенным, действительно ли это так или это только статистическое центрирование атома водорода [6]. В инфракрасном спектре этих соединений появляется широкая полоса (см. ниже), которая присутствует также и в спектрах некоторых цианистых кислот, таких, как $\text{H}_3\text{I}(\text{CN})_3$, где может быть симметричная $\text{N}-\text{H}-\text{N}$ -связь [7].

4. ИК-спектры В тех случаях, когда группа $\text{X}-\text{H}$ вступает в образование водородной связи с атомом Y, частота деформационных колебаний (см^{-1}) $\text{X}-\text{H}$ понижается. Таким образом, при помощи ИК-спектров можно обнаружить водородную связь. Существует довольно простая зависимость между расстоянием $\text{X} \cdots \text{Y}$ и частотой $\text{X}-\text{H}$ деформационных колебаний, но соотношение между сдвигом частоты и энергией водородной связи, по-видимому, очень приближенное и только качественное.

Уменьшение частоты деформационных колебаний связи $X-H$ во многих случаях указывает на водородную связь, когда вполне вероятно из изб группы $X-H \cdots Y$. Примером такого типа является о-нитрофенол (6.IV). Другим примером, важным для последующего теоретического обсуждения, является полимер $(HF)_n$, который имеет

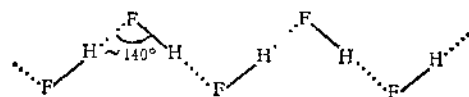
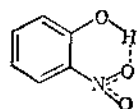


Рис. 6.9. Структура полимера HF с водородными связями.

аномальное расположение, приведенное на рис. 6.9. Разветвленная водородная связь, показанная на структуре 6.V, встречается очень редко и установлена лишь в отдельных случаях.



6.IV



6.V

Несколько примеров параметров водородной связи приведено в табл. 6.3. Следует отметить, что с уменьшением расстояния $X \cdots Y$ как $\Delta\nu$, так и энергия связи увеличиваются.

Некоторые параметры водородной связи

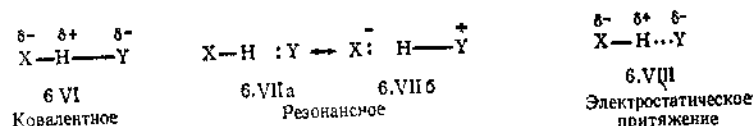
Таблица 6.3

Связь	Соединение	Энергия связи, ккал/моль	Понижение частоты колебаний, см ⁻¹	Длина связи ^a , Å	Расстояние $X \cdots Y$, Å
F—H—F	KHF ₂	~27	~2700	2,26	1,13
F—H—F	HF (г)	~6,8	700	2,55	
O—H—O	(HCOOH) ₂	7,1	~600	2,67	
O—H—O	(H ₂ O) _(гв)	~5	~400	2,76	0,97
O—H—O	B(OH) ₃			2,74	1,03
N—H—N	Меламин	~6	~120	3,00	
N—H—Cl	N ₂ H ₅ Cl		~400	3,12	

^a Расстояние между атомами X и Y, связанными водородной связью

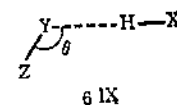
6.9. Теория водородной связи

Чтобы объяснить существование водородных связей, необходимо рассмотреть возможные вклады ковалентной связи, резонанса и электростатического взаимодействия и попытаться оценить значение каждого из них. Короче говоря, нужно оценить, насколько каждая из возможных канонических структур 6.VI, 6.VII и 6.VIII вносит свой вклад в энергию связи. Очевидно, вклад структуры 6.VI



(в которой две ковалентные связи водорода) совершенно незначителен, поскольку для нее необходимо использование $2s$ - или $2p$ -орбиталей водорода, а это в свою очередь потребует такой высокой энергии, что будет по существу бесполезным для образования связи.

Теоретическое рассмотрение относительных вкладов структур 6.VII и 6.VIII позволяет заключить, что резонансная структура 6.VII важна лишь в случае наиболее прочных и наиболее коротких связей. Было установлено, например, что для связи $O-H \cdots O$, когда расстояние $O-H$ равно 1,0 Å (довольно типичные параметры), структура 6.VIIb проявляется лишь ~4%-ным вкладом полной волновой функции. Таким образом, считают, что большинство водородных связей носит в основном электростатический характер, но тогда возникает другой вопрос: если неподеленные пары электронов расположены вдоль направлений гибридных орбиталей, то будет ли протон достигать атома Y главным образом вдоль этих направлений? Другими словами, «виден» ли протону атом Y как «бесструктурная концентрация» отрицательного заряда или как атомный диполь? Ответ на этот вопрос еще не вполне ясен, так как в большинстве случаев, когда угол θ в структуре 6.IX согласуется с последним предположением, это можно приписать пространственным требованиям, как в случае димеров карбоновых кислот или о-нитрофенола, или же это можно равным образом хорошо объяснить более простой теорией, как в случае полимеров HCN, имеющих линейную структуру



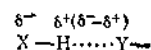
6.IX

Случай полимера $(HF)_n$ и нескольких других, по-видимому, значительно подтверждает гипотезу о предпочтительных направлениях,

так как нет никаких других причин для объяснения, почему структуры не могут быть линейными.

Для FHF^- -иона с симметричной структурой проведены расчеты методом молекулярных орбиталей. Ситуация до некоторой степени подобна положению для некоторых других молекул $\text{F}-\text{X}-\text{F}$ (см. стр. 253). Так, если использовать p - или sp -гибридные орбитали на каждом атоме F, направленные в сторону атома H, и 1 s -орбиталь водорода, можно образовать три трехцентровые МО соответственно: связывающую, несвязывающую и разрыхляющую. Две электронные пары, вначале заселявшие орбитали F, теперь располагаются на связывающей и несвязывающей МО, образуя две эквивалентные связи $\text{H}-\text{F}$, причем порядок каждой равен 0,5. В принципе этот метод с таким же успехом можно распространить на случай несимметричных водородных связей, но пока еще он не стал предметом детального изучения.

Недавние исследования ИК-спектров показали, что водородная связь может также образоваться между любой полярной X^--H^+ -группой и очень сильно поляризованными атомами или молекулой. Так, хотя чистые HBr и HI не проявляют никакого заметного стремления к образованию ассоциатов за счет водородных связей, так как электроотрицательность галогена в этих молекулах невелика, тем не менее сильно положительный атом водорода, такой, как, например, в OH -группе фенола, может образовать прочные водородные связи с поляризованными атомами Br и I во многих соединениях. Следовательно, вместо обычного взаимодействия между $\text{H}(\delta^+)$ и $\text{Y}(\delta^-)$ существует взаимодействие между $\text{H}(\delta^+)$ и отрицательным концом диполя, возникшим наклонном к поляризации атоме



Другими интересными примерами этого типа водородной связи — диполь π -индуцированный диполь — являются водородные связи, образующиеся между сильно полярными группами $\text{X}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$, чаще всего $\text{O}-\text{H}$ -группами, и склонными к поляризации кратными

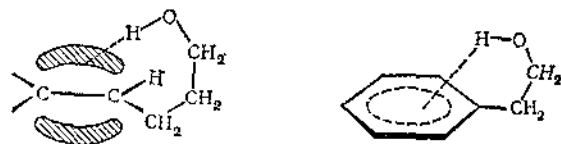


Рис. 6.10 Примеры внутримолекулярных водородных связей OH -групп с поляризующимися π -электронными связями.

связями, например изолированными двойными связями или бензольными кольцами [8] (рис. 6.10), и в нескольких случаях атомами переходных металлов.

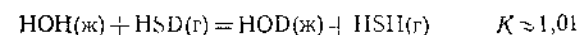
ОСОБЫЕ СВОЙСТВА АТОМА ВОДОРОДА И МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

6.10. Изотопы водорода: дейтерий и тритий

Природный водород содержит 0,0156% дейтерия, а тритий в природе встречается в крайне незначительных количествах, порядка одного атома на 10^{17} других атомов водорода.

Тритий постоянно образуется в верхних слоях атмосферы в результате ядерных реакций, вызванных действием космических лучей. Так, быстрые нейтроны, возникающие при этих реакциях, могут образовывать тритий по реакции $^{14}\text{N}(n, ^3\text{H})^{12}\text{C}$. Тритий радиоактивен (β^- , 12,4 года), и, как считают, эта реакция является главным источником слабых следов ^3He , найденных в атмосфере. Его можно получить искусственно в ядерных реакторах, например реакцией тепловых нейтронов с литием, $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$. Он является промышленным продуктом, и его используют в методе меченых атомов.

Дейтерий в виде D_2O отделяют от воды при фракционной перегонке или при электролизе, используя очень небольшое различие в свободных энергиях различных соединений, содержащих H и D; система $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ особенно предпочтительна для проведения процесса в больших масштабах.



Оксид дейтерия является промышленным продуктом и доступна в больших количествах; ее используют в качестве замедлителя в ядерных реакторах, поскольку она очень эффективно понижает энергию быстрых нейтронов ядерного деления до энергии тепловых нейтронов, а также вследствие того, что дейтерий имеет гораздо меньшее сечение захвата нейтронов, чем водород, и, следовательно, заметно не уменьшает нейтронный поток. Дейтерий широко применяют при изучении механизмов реакций и при спектроскопических исследованиях.

Изотопные эффекты. Уже много лет дейтерий и совсем недавно тритий стали широко применять в качестве меченых атомов. Удобство применения этих меченых атомов объясняется тем, что различия в массах или радиоактивности позволяют обнаруживать и разделять их, а химически они подобны обычным атомам водорода. Для большинства элементов изменение массы ядра на одну или несколько

единиц приводит к весьма небольшому процентному изменению атомного веса, обуславливающего лишь косвенное влияние массы ядра на химическое поведение вещества, вообще же химическое различие между изотопами не удается обнаружить. Однако для самых легких элементов В, С, N и особенно Н, реакции с веществами, содержащими разные изотопы одного и того же элемента, протекают с небольшими, но измеримо разными скоростями. Часто это дает хорошие результаты при детальном изучении механизмов реакций. Замена дейтерия водородом в биологических системах существенно может изменить тонкие равновесные процессы. В случае дейтерия это различие не так велико, чтобы умалить ценность его в качестве меченого атома, хотя при интерпретации данных иногда необходимо соблюдать осторожность. Тритий, однако, настолько тяжелее водорода, что нельзя полагать, что любое данное соединение трития будет реагировать так же, как и его водородный аналог. Однако все же можно считать, что даже для водорода химия всех изотопов в основном одна и та же.

6.11. Орто- и параводород

Молекулярный водород в заметной степени образует две модификации — орто- и параформы. Это явление свойственно не только водороду, а встречается у всех гомоядерных двухатомных молекул,

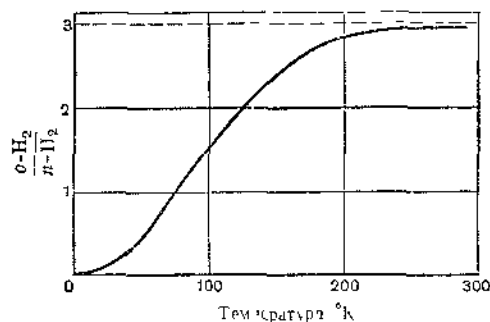


Рис. 6.11 Равновесные отношения $o\text{-H}_2/n\text{-H}_2$ как функция температуры

ядра которых имеют спин. В ортоводороде спины ядер направлены одинаково, а в параводороде — противоположно. Равновесие между двумя формами как функция температуры показано на рис. 6.11.

Взаимные превращения двух форм не изменяются в заметной степени с изменением температуры до тех пор, пока температура не

поднимется настолько, что станут возможны диссоциация и рекомбинация. Следовательно, если водород получен при определенной температуре, то отношение $o\text{-H}_2/n\text{-H}_2$, характерное для этой температуры, будет оставаться таким и при другой температуре, пока химически не будет вызвано взаимное превращение. Оно может быть вызвано адсорбцией на активированном угле или под действием очень сильных магнитных полей, подобных тем, какие возникают при адсорбции водорода на поверхности парамагнитного материала. И действительно, последний процесс используют для измерения парамагнетизма. Из рис. 6.11 понятно, что при установлении равновесия в присутствии катализатора при очень низкой температуре можно почитать главным образом очень чистый параводород, но чистый ортоводород таким путем получить невозможно. Тем не менее орто- и параводороды разделяют методом газовой хроматографии. Обе формы несколько раз различаются некоторыми физическими свойствами, например теплопроводностью, что позволило разработать методы их анализа. Однако химически они эквивалентны.

Существование орто- и параформ водорода имеет большее значение, чем для других элементов (что связано с его очень малой массой), это можно объяснить следующим образом. Полную волновую функцию можно записать так

$$\Psi_T = \psi_e \psi_t \psi_v \psi_r \psi_{as}$$

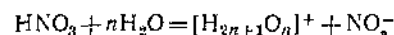
где ψ_r в соответствии с принципом Паули должна быть антисимметрична. Все ψ представляют собой электронную, поступательную, колебательную, вращательную и спиновую волновые функции.

Если молекула находится в основном электронном и колебательном состояниях, то произведение $\psi_e \psi_v$ симметрично, и тогда при симметричном ψ_t для $(o\text{-H}_2)$ ψ_r должна быть антисимметрична, и наоборот, так как при нечетном числе антисимметричных ψ , полная волновая функция Ψ_T должна быть антисимметричной. Более того, симметричны только те вращательные состояния, для которых J четные; те же состояния, для которых J нечетные, будут антисимметричны. У большинства молекул момент инерции настолько велик, что различие во вращательных состояниях мало по сравнению с kT даже при низких температурах; следовательно, орто- и парамолекулы имеют множество вращательных состояний с почти классическим распределением, и практически нет различия в их энергиях и теплоемкостях. Однако молекула водорода имеет необычно малый момент инерции, и поэтому даже при комнатной температуре она может находиться лишь в нескольких низших состояниях, так что при температуре 300°K и ниже различие в энергиях и теплоемкостях молекул орто- и параводорода (т. е. молекул в состояниях с $J=0, 2$ и $J=1, 3$ соответственно) становится необычно большим.

Для D_2 вследствие разных спинов ядер соотношение орто- и параформ *противоположно* тому, которое существует для H_2 . Ортоформа более устойчива, и ее можно получить в чистом виде при низких температурах.

СИЛА ПРОТОННЫХ КИСЛОТ В ВОДЕ

К протонным кислотам относятся соединения, которые при ионизации образуют анион и сольватированный растворителем протон; в воде, например, такой протон присутствует в виде $[H_{2n+1}O_n]^+$. Обсуждение вопроса здесь будет ограничено рассмотрением силы кислот только в воде. Сила кислоты зависит не только от природы самой кислоты, но и от среды, в которой она растворена; в качестве предельного случая можно выбрать, например, азотную кислоту, которая в воде является кислотой



а в жидком фтористом водороде ведет себя как основание (акцептор H^+):



Протонные кислоты можно разделить на две большие группы. Существуют *оксо-кислоты*, в которых кислотный протон через атом кислорода связан с центральным атомом, т. е. $X-O-H$, и *бинарные кислоты*, в которых протон непосредственно связан с центральным атомом, $X-H$.

6.12. Оксо-кислоты

Для оксо-кислот полезно сделать некоторые обобщения, касающиеся: а) величины K_1 и б) отношения последовательных констант K_1/K_2 , K_2/K_3 и т. д. Величина K_1 , по-видимому, зависит от заряда центрального атома. Качественно весьма правдоподобно предположить, что чем больше положительный заряд, тем легче (из электростатических соображений) происходит отрыв протона. Было найдено, что если положительный заряд принять равным так называемому формальному заряду, то возможны полуколичественные корреляции. Формальный заряд в оксо-кислотах, H_nXO_m , подсчитывают следующим образом. Предположим, что структура кислоты $O_{m-n}X(OH)_n$. Каждая $X-(OH)$ -связь образуется спариванием одного электрона атома X и одного электрона группы OH , и, следовательно, она *формально* не полярна. Каждая $X-O$ -связь образуется двумя электронами атома X , что соответствует в чистом виде потере атомом X одного электрона. Поэтому формальный

положительный заряд на атоме X равен числу $X-O$ -связей, т. е. равен $(m-n)$. Из данных табл. 6.4 видно, что для всех кислот, за исключением тех, которые отмечены скобками и которые будут обсуждены позднее, справедливо следующее соотношение между $(m-n)$ (или формальным положительным зарядом на атоме X) и величиной K_1 :

Для $m-n=0$	$pK_1 \sim 8,5 \pm 1,0$ ($K \sim 10^{-8} - 10^{-9}$)
Для $m-n=1$	$pK_1 \sim 2,8 \pm 0,9$ ($K \sim 10^{-2} - 10^{-3}$)
Для $m-n \geq 2$	$pK_1 \ll 0$ (кислота очень сильная)

Таблица 6.4

Сила оксо-кислот H_nXO_m в воде

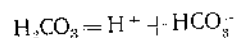
$m-n$	Примеры	$-\log K_1$ (pK_1)	$-\log K_2$ (pK_2)	$-\log K_3$ (pK_3)
0	HClO	7,50	—	—
	HBrO	8,68	—	—
	H ₃ AsO ₃	9,22	?	?
	H ₄ GeO ₄	8,59	13	?
	H ₆ TeO ₆	8,80	?	?
	[H ₃ PO ₃]	1,8	6,15	—]
1	H ₃ BO ₃	9,22	?	?
	H ₃ PO ₃	2,12	7,2	12
	H ₃ AsO ₄	3,5	7,2	12,5
	H ₅ IO ₆	3,29	6,7	~ 15
	H ₂ SO ₃	1,90	7,25	—
	H ₂ SeO ₃	2,57	6,60	—
	HClO ₂	1,94	—	—
	HNO ₂	3,3	—	—
	[H ₂ CO ₃]	6,38 (3,58)	10,32	—]
	HNO ₃	Большое отрицательное значение	—	—
2	H ₂ SO ₄	то же	1,92	—
	H ₂ SeO ₄	» »	2,05	—
	HClO ₄	Очень большое отрицательное значение	—	—
3	HMnO ₄	то же	—	—
	H ₃ PO ₂	2	?	?]]

Следует отметить также, что различие между последующими значениями pK , за очень небольшим исключением, составляет 4—5 единиц.

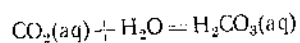
H_3PO_3 , очевидно, выпадает из ряда кислот, имеющих $m-n=0$, и принадлежит к кислотам с $m-n=1$. Это действительно так, поскольку существуют независимые доказательства (стр. 367) того, что она имеет строение $OPH^*(OH)_2$, причем H^* связан непосредственно с P. Аналогичным образом H_3PO_2 имеет pK_1 , соответствующую группе кислот с $m-n=1$, так как ее строение соответствует

формуле $OP(H^*)_2OH$ и два атома водорода H^* в ее молекуле связаны непосредственно с атомом Р.

Угольная кислота представляет собой исключение в том смысле, что непосредственно измеренная величина $pK_1 = 6,38$ не относится к реакции

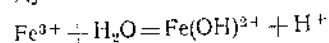


несколько двуокись углерода в растворенном состоянии только частично присутствует в форме H_2CO_3 , а большая ее часть находится в растворе в гидратированном состоянии в виде $CO_2(aq)$. Если внести поправки на взаимодействие

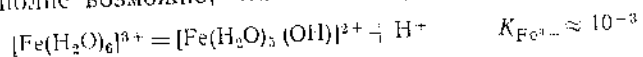


то будет получена величина pK_1 , равная 3,58, что соответствует кислотам класса $m-n=1$ (см. также стр. 138).

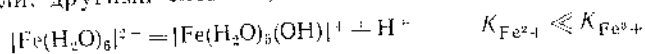
Прежде чем закончить обсуждение оксо-кислот, следует отметить, что ионы многих металлов, растворы которых обладают кислотными свойствами, также можно рассматривать как оксо-кислоты. Так, хотя гидролиз ионов металлов часто записывают (например, в случае Fe^{3+}) в следующем виде:



с точки зрения термодинамики (что ближе к действительности) гораздо правильнее считать ион Fe^{3+} связанным с молекулами воды (вполне возможно, что с шестью) и записывать так:



При таком предположении становится ясно, почему ион Fe^{2+} с меньшим положительным зарядом обуславливает меньшую кислотность или, другими словами, менее гидролизуется, чем ион Fe^{3+} .

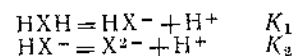


Необходимо учесть, однако, что не стоит подобным образом сравнивать кислотность двухзарядного иона одного металла с трехзарядным ионом другого металла. По-видимому, в настоящее время нет удовлетворительного общего правила, позволяющего оценить кислотность гидратированных ионов металла, хотя некоторые попытки для такой корреляции были сделаны.

6.13. Общая теория отношений последовательных констант

Много лет назад Нильс Бьеррум отметил, что отношение последовательных констант диссоциации кислот почти количественно можно объяснить электростатически. Рассмотрим любую бифункциональную кислоту HXH :

принципиальную кислоту HXH :



Существует чисто статистический эффект, который можно рассмотреть следующим образом. В первом процессе диссоциации может протекать в двух направлениях (так как имеется два протона, каждый из которых может диссоциировать), но для рекомбинации возможен только один путь; во втором процессе диссоциации может протекать только одним способом, а рекомбинация — двумя (так как протон имеет два пути для возвращения в молекулу и, следовательно, две вероятности для рекомбинации). Таким образом, с чисто статистических позиций следует ожидать, что $K_1 = 4K_2$. Бьеррум обнаружил, что для дикарбоновых кислот $HOOC(CH_2)_nCOOH$ отношение K_1/K_2 всегда больше четырех, но с увеличением n быстро понижается (см. табл. 6.5). Для этого явления он предложил объяснение. Если оба

Таблица 6.5
Отношение K_1/K_2 для
дикарбоновых кислот
 $HOOC(CH_2)_nCOOH$

n	K_1/K_2
1	1120
2	29,5
3	17,4
4	12,3
5	11,2
6	10,0
7	9,5
8	9,3

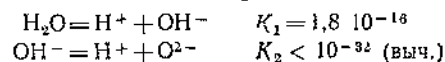
протона расположены в молекуле близко один к другому, отрицательный заряд, возникающий на одном конце молекулы после диссоциации первого протона, в значительной степени препятствует диссоциации второго протона вследствие сильного электростатического притяжения. Если расстояние между центрами диссоциации в молекуле увеличивается, подобное взаимодействие ослабевает.

Бьеррум провел вычисление, используя закон Кулона*, и получил приблизительное соответствие экспериментальным данным. Принципиальная трудность при получении количественных соотношений заключается в выборе значения диэлектрической проницаемости, так как одно направление электростатических сил

* $F \propto q_1 q_2 / Dr^2$, где F — сила, q_1 и q_2 — заряды, удаленные на расстояние r , D — диэлектрическая проницаемость среды между ними.

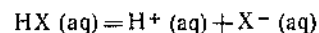
проходит через молекулу ($D \sim 1-10$), второе — через соседние молекулы воды (D неопределенно), а третье — через воду, имеющую диэлектрическую проницаемость чистой воды (~ 82). Недавно Кирквуд и Вестгеймер получили почти количественное соответствие с данными, рассчитанными очень сложным и тщательным путем, с учетом изменения диэлектрической проницаемости. Для наших целей важно признание физических принципов без обязательного подтверждения количественными результатами.

Таким образом, большое различие в значениях последовательных pK для оксо-кислот объясняется электростатическим влиянием отрицательного заряда, возникающего при диссоциации одного протона, на диссоциацию остающихся протонов. Для бифункциональных бинарных кислот, у которых отрицательный заряд, появляющийся при удалении одного протона, целиком сосредоточен на атоме, с которым связан второй протон, разница между константами необычайно велика. Так, для H_2S K_1 и K_2 равны $\sim 10^{-7}$ и $\sim 10^{-14}$ соответственно, а для H_2O



6.14. Бинарные кислоты

Факторы, определяющие силу бинарных кислот, лучше всего обсуждать с точки зрения термодинамического цикла. Рассмотрим кислоту HX , которая диссоциирует в растворе по уравнению



Константа диссоциации K связана с изменением свободной энергии Гиббса следующим уравнением.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6.4)$$

а изменение свободной энергии в свою очередь связано с изменением энтальпии и энтропии уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.5)$$

где R — газовая постоянная, а T — абсолютная температура, которую в дальнейших рассуждениях примем равной $298^\circ K$. Процесс диссоциации можно представить в виде суммы нескольких реакций (т. е. в виде ступеней термодинамического цикла). В табл. 6.6 суммированы изменения свободной энергии Гиббса для этих ступеней. Можно заметить, что HF выпадает в двух отношениях из общего ряда кислот HX . Во-первых, для HF необычайно высока свободная энергия разрыва связи. Во-вторых, для F^- -иона исключительно высока энергия гидратации. Первый из этих факторов пренят

связует диссоциации кислоты, второй — благоприятствует. Однако первый фактор преобладает.

Таблица 6.6

Изменения свободной энергии для диссоциации молекул HX в воде при 298° (ккал/моль)

Процесс	HF	HCl	HBr	HI
$HX(aq) = HX(g)$	5,7	—1	—1	—1
$HX(g) = H(g) + X(g)$	127,8	96,5	81,0	65,0
$H(g) = H^+(g) + e$	315,3	315,3	315,3	315,3
$X(g) + e = X^-(g)$	—83,0	—87,6	—82,5	—75,3
$H^+(g) + X^-(g) = H^+(aq) + X^-(aq)$	—361,5	—332,8	—325,7	—317,7
$HX(aq) = H^+(aq) + X^-(aq)$	4,3	—10	—13	—14
$pK_a (= \Delta G^0/1,36)$	3,2	—7,4	—9,5	—10

Далее следует отметить, что энтропия разрыва связи почти одна и та же для всех молекул HX ($21,2$ ккал/моль·град для HI , несколько больше для HF , $\sim 23,8$), и на основании уравнения (6.5) можно сказать, что главной причиной, почему HF в водном растворе является слабой кислотой, является прочность связи $H-F$. Стоит также отметить, что относительно небольшие изменения в энтальпии или свободной энергии приводят к большим изменениям констант равновесия, как видно из уравнения (6.4). Изменение в энергии связи на $1,36$ ккал/моль при 298° изменило бы K в 10 раз. Поэтому уменьшение энергии связи $H-F$ примерно на 6 ккал/моль сделало бы $K_a = \sim 10$ и HF — сильной кислотой.

Приведенное обсуждение галогеноводородных кислот является примером принципов, необходимых вообще для понимания силы бинарных кислот.

6.15. Клатраты, гидраты газов и другие соединения включения

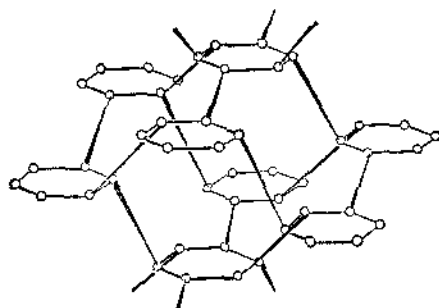
Существуют некоторые вещества, образующиеся при взаимодействии одного устойчивого соединения с другим соединением или с атомами, или с молекулами элемента в свободном виде без образования каких-либо химических связей между обоими компонентами. Это происходит в тех случаях, когда одно из соединений может кристаллизоваться в виде очень открытых структур, содержащих полости, отверстия или каналы, в которые могут внедряться атомы или молекулы другого соединения. Такие соединения, в которых исходная кристаллическая решетка имеет полости, подобные клеткам, наиболее важны, их называют *клатратными* соединениями, от латинского слова *clathratus*, означающего «окружение или защита».

поперечным барьером или решеткой». Так как большинство этих соединений, и, несомненно, наиболее важные из них, имеют водородные связи, своевременно обсудить их в данной главе.

Одна из первых, детально исследованных и наиболее хорошо выясненных клатратных систем — соединение, в котором компонентом-хозяином является гидрохинон. Получены клатраты гидрохинона с O_2 , NO , CH_4 , SO_2 , HCl , HBr , Ar , Kr , Xe , $HCOOH$, $HSCN$, H_2S , CH_3OH и CH_3CN .

При кристаллизации гидрохинона (β -диоксибензола $n-C_6H_4(OH)_2$) из растворов в воде или спирте при давлении, например, криптона 10—40 ат образуются кристаллы, часто до 1 см в длину, которые заметно отличаются от кристаллов исходного гидрохинона (α -гидрохинон) ** даже на глаз. Эти кристаллы содержат включения инертного газа в решетку β -гидрохинона. При растворении кристаллов в воде или при нагревании газ выделяется. Кристаллы устойчивы и их можно хранить в течение нескольких лет.

Такие включения газов образуются в результате заполнения пустот в кристаллической решетке определенных соединений. Рентгенографический анализ показывает, что в гидрохиноне три молекулы гидрохинона образуют примерно сферическую клетку диаметром ~ 4 А, причем молекулы гидрохинона связаны между собой (см. схему 6.х, в которой кружками обозначены атомы кислорода, а линиями — водородные связи между ними; для простоты бензольные кольца опущены). Свободные объемы состоят из изолированных полостей, а отверстия, ведущие из одной полости в другую, сквоз-



6 х

* Следует отметить, что клатрат гидрохинона с SO_2 был открыт Велером в 1848 г., хотя природа этого соединения не была установлена вплоть до появления работ Пауэла.

** α -Гидрохинон существует в трех кристаллических модификациях, причем исходной является α -форма. Одна из этих модификаций — β -форма, которая образует в клатратных соединениях решетчатую клетку. Чистая форма может быть получена при перекристаллизации из n -пропилового спирта с добавлением в качестве затравки кристалла аргонового клатрата, затравку в дальнейшем можно

кристалл, очень небольшого диаметра. Молекулы, входящие в эти полости, в процессе образования кристалла не могут вырваться. Когда молекула подходит к стенке клетки, она испытывает отталкивание.

Поскольку для образования каждой полости необходимы три молекулы гидрохинона, то предельное отношение гидрохинона к включенным атомам или молекулам при построении клатрата можно быть равно 3:1. Это отношение достигается для азотистрита, но для инертных газов в зависимости от условий можно получить соединения различного состава, например $C_6H_4(OH)_2 \cdot Kr = 3:0,74$, $C_6H_4(OH)_2 \cdot Xe = 3:0,88$, и, как правило, клетки заполнены только частично.

Так как свободный диаметр клетки гидрохинона в клатратных соединениях равен ~ 4 А, следует ожидать, что включаться могут только молекулы подходящего размера. Так, хотя CH_3OH образует гидрохиноновые клатраты, C_2H_5OH слишком велик и таких соединений не образует. С другой стороны, не все маленькие молекулы могут образовывать клатраты. Гелий, например, не может, так как его атомы слишком малы и проходят между атомами молекул гидрохинона, которые образуют клетку. По этой же причине пока еще не получены неоновые клатраты. Вода, хотя и имеет подходящий размер, но также не образует клатратов; в данном случае объяснение, вероятно, не в несоответствии размеров, а связано со способностью молекул воды образовывать водородные связи, что позволяет молекулам воды приближаться к стенкам клетки и проникать через свободные промежутки в них.

Вторым, очень важным, классом клатратов являются гидраты газов. Когда вода затвердевает в присутствии некоторых газов атомного или молекулярного (небольшой массы) строения, а также некоторых веществ, подобных $SiCl_4$, которые при комнатной температуре являются летучими жидкостями, то образуется один из нескольких типов [9] очень открытой структуры, в которой имеются клетки, заполненные газом или другими посторонними молекулами. Эти структуры гораздо менее плотны, чем обычный лед, и по сравнению со льдом в отсутствие посторонних молекул неустойчивы. Существуют две обычные структуры газового гидрата, обе кубические. В одной единичная ячейка содержит 46 молекул воды, соединенных так, что образуется шесть средних и две маленькие клетки. Эта структура реализуется, когда включаются атомы (Ar , Kr , Xe) или относительно небольшие молекулы (Cl_2 , SO_2 , CH_3Cl) при давлении газов больше чем 1 ат. Если же атомами или молекулами X

удалить из всей массы кристаллов. Чистая β -форма имеет пустые клетки, при выдерживании она самопроизвольно переходит в термодинамически более устойчивый α -гидрохинон.

полностью заполнены только средние клетки, то образуется структура состава $X \cdot 7,67 H_2O$, в то время как полное заполнение всех восьми клеток должно было привести к составу $X \cdot 5,76 H_2O$. Практически полное заполнение всех клеток одного или обоих типов встречается редко, и эти формулы, следовательно, представляют скорее предельный, а не наблюдаемый состав. Так, обычная формула для гидрата хлора (см. стр. 421) $Cl_2 \cdot 7,3 H_2O$. Вторая структура, часто образующаяся в присутствии несколько больших молекул жидких веществ (и иногда называемая поэтому жидкой гидратной структурой), подобных хлороформу или хлористому этилу, имеет единичную ячейку, содержащую 136 молекул воды и состоящую из восьми больших и 16 маленьких клеток. Предполагают [10], что анестезирующее действие таких веществ, как хлороформ, обусловлено образованием жидких гидратных кристаллов в тканях мозга.

Следует также отметить, что большая отрицательная энтропия растворения аргона в воде может быть обусловлена образованием ориентированных водных оболочек вокруг растворенных атомов. Добавление небольших количеств диоксана ведет к быстрому увеличению энтропии раствора, так как при этом, по-видимому, происходит разрушение водной структуры вокруг атомов аргона [11].

Клатратные соединения, принадлежащие к третьему классу, образуются при кристаллизации солей тетраалкиламмониевых и сульфониевых ионов из водных растворов с большим числом молекул воды [12], например $[(n-C_4H_9)_4N]C_6H_5CO_2 \cdot 39,5 H_2O$ или $[(n-C_4H_9)_3S]F \cdot 20 H_2O$. Было показано, что структуры этих веществ в целом аналогичны структуре газовых или жидких гидратов, но отличаются в деталях. Некоторые соединения фактически изоструктурны первой из описанных выше кубических структур газовых гидратов, но существуют и тетрагональные, орторомбические и моноклинные структуры. Эти *солевые гидратные структуры* состоят из клатратного каркаса, построенного главным образом на основе водородных связей молекул воды, но включают, по-видимому, также анионы (например, F^-) или части анионов (например, O-атом бензоат-иона). Катионы и части анионов (например, часть C_6H_5C бензоат-иона) заполняют полости редко и лишь случайно.

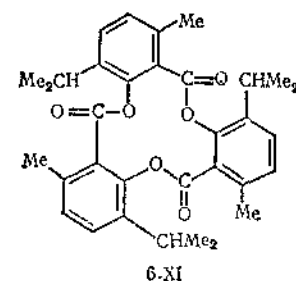
Недавно было показано, что гидрат брома, $Brg \cdot \sim 8,5 H_2O$, кристаллизуется не в виде кубического газового гидрата, а скорее изоструктурно тетрагональным солевым гидратам тетра-*n*-бутиламмониевых солей, что позволяет установить дополнительную связь между газовыми и солевыми гидратами. Его идеальный предельный состав должен быть $Brg \cdot 8,6 H_2O$.

Образование соединений включения имеет ряд полезных применений. Аргон можно отделять от неона путем образования клатратов, а также можно добиться обогащения смеси Xe—Kr ксеноном.

Клатратные соединения можно применять при изучении физических свойств изолированных молекул в тех условиях, когда невозможно провести измерения нормальным образом. Так, была измерена магнитная восприимчивость молекулы кислорода в β -гидрохиноне при температуре 1—20° К. Подобным образом можно изучить окись азота.

Цианид никеля в растворе аммиака кристаллизуется с включением бензола и аналогичных соединений. При однократной кристаллизации $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ может быть получен бензол с чистотой $99,992 \pm 0,002\%$.

Соединение тритимотид (6.XI) при образовании клатратов состава $2C_{33}H_{36}O_8 \cdot R$ (где R может быть бензолом, хлороформом или многочисленными углеводородами) было разделено на *d*- и *l*-формы. Если *d*- или *l*-тримотид кристаллизуется с каким-либо растворителем R, который сам является рацематом, то пустоты *d*- или *l*-кристаллов будут преимущественно заполняться *d*- или *l*-формами молекул растворителя. Таким путем удалось расщепить *втор-бутил*-бромид на оптически деятельные формы



6.XI

Многие кристаллические вещества, несмотря на то что их не классифицируют как клатратные соединения, имеют полости, каналы или сотовые полости, которые могут включать посторонние молекулы; в этой области было выполнено много исследований. Мочевина является примером органического соединения, которое в кристаллическом состоянии имеет параллельные непрерывные однообразные капиллярные полости; ее можно использовать для отделения линейных углеводородов от разветвленных, так как последние не способны проникать в эти капиллярные полости.

Среди неорганических соединений, которые могут захватывать в свою структуру посторонние молекулы, наиболее известны кристаллические цеолиты, которые являются алюмосиликатами. Эти так называемые «молекулярные сита» будут описаны на стр. 323.

Литература

- Advances in Chemistry Series, № 39, «Non-stoichiometric Compounds», A. C. S. Washington, D. C.
 Некоторые сведения о гидридах металлов и статьи о клатратных соединениях.
 Bell R. P., The Proton in Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
 Обсуждение поведения иона водорода в растворах и кислотно-основного поведения.
 Britton H. S., Hydrogen Ions, 4th ed. Chapman Hall, London, 1955.
 Brodowski H., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 44, 129 (1965).
 Система Pd—H.
 Emmett P. H., ed. Catalysis, Vols. III-V, Reinhold, New York, 1955—1957.
 Эти тома охватывают различные аспекты гидрирования и других реакций с участием водорода.
 Frankenberg W. G., Komarewsky V. I., Rideal E. K., eds., Advances in Catalysis, Academic Press, New York.
 Ежегодно с 1948 г. это издание рассматривает различные аспекты гидрирования и другие реакции с участием водорода.
 Gibb T. R. P., Progr. Inorg. Chem., 3, 315 (1962).
 Подробное обсуждение природы гидридов металлов.
 Gillespie R. J., in G. A. Olah, ed. Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 1, Interscience, Wiley, 1963.
 Обсуждение протонных кислот.
 Gold V., pH Measurement, Methuen, London, 1950.
 Изотопные эффекты.
 Gold V., Satchell D. P. N., Quart. Rev., 9, 51 (1955).
 Изотопные эффекты.
 Hadzi D. ed., Hydrogen Bonding, Pergamon Press, New York, 1959.
 Hagen, Sister M., Clathrate Inclusion Compounds, Reinhold, New York, 1962.
 Halpern J., Advances in Catalysis, 11, 301 (1959); 3rd Internat. Congress on Catalysis, Vol. 1, p. 146, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965.
 Реакции водорода в гомогенных растворах.
 Hurd D. T., Introduction to the Chemistry of the Hydrides, Wiley, New York, 1952.
 Общий обзор.
 Janz G. J., Danyluk S. S., Chem. Rev., 60, 209 (1960).
 Электропроводность галогеноводородов в безводных полярных растворителях.
 Katz J. J., in Chemical and Biological Studies with Deuterium, Pennsylvania State Univ., 1965.
 Физические свойства и изотопные эффекты, включая биологические системы.
 Libowitz G. G., Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides, Benjamin, New York, 1965.
 Mandelcorn L., Chem. Rev., 59, 827 (1959).
 Подробный обзор работ по клатратным соединениям.
 Михеева В. И., Гидриды переходных металлов, Изд. АН СССР, М., 1960.
 Обширный обзор.
 Мэрфи Дж. М., Юри Г. И., Киршенбаум И., (ред.). Производство тяжелой воды, ИЛ, М., 1961.
 Пиментел Дж., Мак-Клеллан А., Водородная связь, „Мир“, М., 1964.
 Фундаментальный, легко читающийся обзор с обширными таблицами и библиографией.
 Siegel B., J. Chem. Educ., 38, 484 (1961).
 Обзор реакции атомного водорода.

- Соколовский Д. В., Гидрирование в растворах, изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1962.
 Steacie F. W. R., Atomic and Free Radical Reactions, 2nd ed., American Chemical Society Monograph, No. 125, Reinhold, New York, 1954.
 Химия атомного водорода.
 Westheimer F. H., Chem. Rev., 61, 265 (1961).
 Изотопные эффекты.
 Wiberg R. B., Chem. Rev., 55, 713 (1955).
 Изотопные эффекты.
- Gillard R. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 1640; Dollimore D., Gillard R. D., McKenzie E. D., J. Chem. Soc., 1965, 4479.
 - Morris D. F. C., Reed G. L., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1717 (1965).
 - Addison C. C., Pulham R. J., Roy R. J., J. Chem. Soc., 1964, 4895.
 - Green M. L., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 215 (1965); Ginsberg A., Prog. Transition Metal Chem., 1, 111 (1965).
 - Eisenberg R., Ibers J. A., Inorg. Chem., 4, 773 (1965).
 - Lohr L. L., Lipscomb W. N., Inorg. Chem., 3, 77 (1964); Buckingham A. D., Stephens P. J., J. Chem. Soc., 1964, 2747.
 - Osborn J. A., Gillard R. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 3168.
 - Bacon G. E., Curry N. A., Acta Cryst., 13, 717 (1960); Peterson S. W., Levy H. A., J. Chem. Phys., 29, 948 (1958).
 - Evans D. F., Jones D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1964, 3164; Ginsberg A. P., Koubek E., Inorg. Chem., 4, 1186 (1965).
 - McPhail A. T., Sim G. A., Chem. Comm., 1965, 124; Basila M. R., Saier E. L., Cousins L. R., J. Am. Chem. Soc., 77, 1665 (1965).
 - Stackelberg M. V., Muethen B., Z. Elektrochem., 62, 130 (1958).
 - Pauling L., Science, 134, 15 (1961); Miller S. L., Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S. A.), 47, 1515 (1961).
 - Ben-Naim A., Moran G., Trans. Faraday Soc., 61, 861 (1965).
 - Jeffrey G. A., et al., J. Chem. Phys., 31, 1231 (1959); 35, 1863 (1961); 37, 2219, 2231 (1962).

ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОГО КОРОТКОГО ПЕРИОДА

7.1. Общий характер элементов

1s-уровень полностью заполнен у атома гелия ($Z=2$), а атом следующего элемента — лития ($Z=3$) — имеет один неспаренный электрон на 2s-уровне. С возрастанием Z для Be, B, C, N, O и F электроны последовательно заполняют 2s- и 2p-уровни до тех пор, пока в неоне не будет достигнута следующая заполненная конфигурация, $1s^2 2s^2 2p^6$. Семь элементов, Li—F, часто называют элементами *первого короткого периода* периодической таблицы. Они являются первыми членами *групп* элементов в таблице.

Несмотря на то что эти элементы имеют общие свойства с более тяжелыми элементами той же группы — что, конечно, следует из сходства внешних электронных уровней свободных атомов (например, N— $2s^2 2p^3$; P— $3s^2 3p^3$), — во многих отношениях их поведение сугубо индивидуально. Например, нормальное состояние азота — газообразные молекулы N_2 , в то время как P, As и Sb образуют четырехатомные молекулы, подобные P_4 , и при комнатной температуре являются твердыми веществами. В отдельных случаях существует достаточно резкое отличие первых и последующих членов группы, что значительно уменьшает целесообразность рассмотрения первых членов в качестве прототипов остальных. В то время как Li, Be, O и F в целом проявляют большее сходство, чем различие, с элементами их групп, химическое сходство B, C и особенно N с элементами III, IV и V групп, за исключением параллельных состояний окисления, скорее формальное, чем действительное. Так, соединения с галогенами, окислы и оксо-кислоты N и P, аналогичные по стехиометрическому составу*, почти совершенно несравнимы в других отношениях, в то время как те же соединения P весьма близки соответствующим соединениям As и Sb. Поэтому не-

* Едва ли правильно считать аналогичными по составу указанные состояния N и P. Так, для азота не известны соединения, подобные PF_5 , PCl_5 , PBr_5 и P_2I_4 ; также различаются по составу окислы и оксо-кислоты N и P. — *Прим. ред.*

обходимо отдельно рассмотреть первый короткий период, прежде чем перейти к остальным группам элементов.

Увеличение заряда ядра и соответствующее изменение электронной конфигурации при переходе от Li к F приводит к существенным различиям физических и химических свойств. Некоторые важные физические свойства элементов в свободном виде приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Некоторые физические свойства элементов в свободном виде
первого короткого периода

Элемент	Нормальное состояние	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Li	Серебристо-белый мягкий металл ^a	179	1340
Be	Серый, весьма твердый металл ^b	1285	2970
B	Кристаллическое твердое вещество ^b или коричневатый аморфный порошок	~2200	?
C	Бесцветные твердые кристаллы (алмаз) Серое маслянистое твердое вещество (графит)	3850	?
N	Бесцветный двухатомный газ	—201,5	—195,8
O	Бесцветный двухатомный газ	—218,9	—182,96
F	Бледно-желтоватый двухатомный газ	—223	—187

^a Объемноцентрированная кубическая решетка; атомный радиус 1,56 Å.

^b Гексагональная плотноупакованная решетка, атомный радиус 1,05 Å.

^c Бор имеет по крайней мере четыре полиморфные формы; по меньшей мере три из них построены частично или полностью из атомов бора в форме икосаэдра.

Литий — низкоплавкий, сильно электроположительный металл, и его химия представляет главным образом химию иона Li^+ в твердом состоянии в растворе.

Бериллий — тоже металл, но он менее электроположителен и менее реакционноспособен, чем литий; ион Be^{2+} как таковой не существует в растворах или в кристаллической решетке (даже в BeF_2 или BeO), что характеризует его высокую тенденцию к образованию по меньшей мере частично ковалентных связей.

Бор — в элементарном состоянии в основном неметалл; не образует простого катиона B^{3+} ; его соединения содержат преимущественно ковалентные связи. Он образует разнообразные соединения в комбинации с кислородом (бораты), с углеродом (в борорганических соединениях), а также дает необычный ряд гидридов.

Углерод — полностью неметалл. Его химия основана на образовании атомом четырех ковалентных связей, возможности существования углерод-углеродных связей (катенация) и образовании кратных связей как между самими атомами углерода, так и с атомами азота и кислорода.

Азот — в нормальном состоянии двухатомный газ N_2 , который очень инертен вследствие большой прочности тройной связи $N \equiv N$. Его соединения ковалентны, причем чаще всего в них атом азота соединен с другими атомами тремя простыми связями, хотя известны также вещества, в которых атом азота соединен с другими атомами кратными связями. В особых условиях может существовать нитрид-ион N^{3-} .*

Кислород — в нормальном состоянии парамагнитный двухатомный газ. Во многих кристаллах он образует вполне определенный ион O^{2-} , а в кристаллах и растворах ион OH^- (в растворе ионы OH^- , несомненно, гидратированы вследствие образования водородных связей). Кроме того, окисные соединения могут быть ковалентны, например SO_2 .

Фтор — двухатомный газ, чрезвычайно реакционноспособен. Он образует как ионные соединения, содержащие F^- -ионы, так и ковалентные соединения, содержащие $X-F$ -связи; вследствие высокой электроотрицательности фтора эти связи имеют в значительной степени ионный характер.

7.2. Потенциалы ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность

Первый потенциал ионизации атомов в газообразном состоянии возрастает от Li к F, хотя и не монотонно, как следует из рис. 7.1 и из табл. 7.2. Низкий потенциал ионизации лития находится в

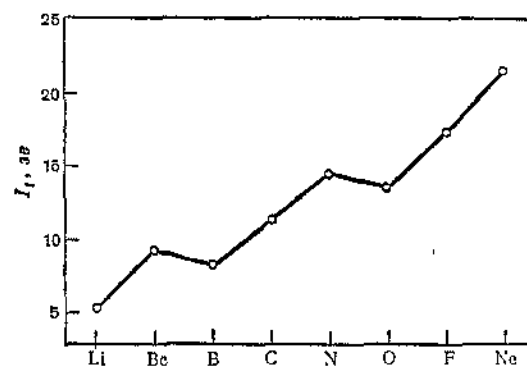


Рис. 7.1. Первые потенциалы ионизации элементов от Li до Ne.

* Весьма сомнительно утверждение автора о возможности существования нитрид-иона N^{3-} , если учесть отрицательную величину сродства иона азота N^- к электрону. То же самое можно сказать относительно возможности существования в соединениях иона O^{2-} . — Прим. ред.

Таблица 7.2

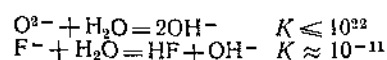
Электрохимические свойства элементов Li—Ne

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Электронная конфигурация	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Первый потенциал ионизации, эВ	5.390	9.320	8.296	11.264	14.534	13.614	17.42	21.559
Сродство к электрону ³ , эВ	0.54	~ -0.6	~ -0.2	1.25	$N^{3-}: -10-20$ $N^{2-}: -10-20$	$O^{2-}: -10-20$ $O^{-}: -10-20$	3.45	—
Электроотрицательность	1.0	1.5	2.0	2.6	3.1	3.5	4.0	—
Неспаренные электроны	1	0	1	2	3	2	1	0
Нормальная валентность	1	2	3	4	3	2	1	0
Типичные соединения	LiCl LiC_3H_7	$BeCl_2$ $BeSO_4$	BCl_3 $B(OH)_3$ B_2H_6	C_2H_6 CCl_4 $HC \equiv CH$	NH_3 NF_3 Li_3N	H_2O $NaOH$ $(CH_3)_2O$	ClF KF Cl_4	—

а Многие приведенные величины определены с большим разбросом и с неопределенной точностью, поэтому им не следует слишком доверять.

соответствии с тем, что его химия определяется потерей атомом электрона с образованием иона Li^+ . Первый (9,32 эв) и второй (18,21 эв) потенциалы ионизации бериллия достаточно высоки, и поэтому полная потеря обоих электронов с образованием иона Be^{2+} не происходит; связи BeX (даже $\text{Be}-\text{F}$) в значительной степени носят ковалентный характер, и «ионы Be^{2+} » в растворе сильно гидратируются, образуя $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2+}$ и более сложные гидролизированные частицы. Для последующих элементов из-за их высоких потенциалов ионизации простые катионы при любых условиях не образуются. Потенциалы ионизации В, С и N систематически увеличиваются, но они все же ниже, чем это можно было предсказать на основании экстраполяции от Li и Be. Это объясняется тем, что p -электроны менее проникают в атом, чем s -электроны, поэтому они экранированы s -электронами и легче отрываются. Другой разрыв монотонности наблюдается между N и O. Это обусловлено тем, что $2p$ -уровень N целиком заполнен (т. е. p_x, p_y, p_z) и дополнительные p -электроны в O, F и Ne поступают на уже занятую p -орбиталь. Следовательно, они частично отталкиваются p -электронами, уже имеющимися на той же орбитали, и, таким образом, связаны менее прочно.

Подобно потенциалам ионизации, сродство к электрону возрастает от Li к F, и, как видно из табл. 7.2, атомы становятся более электроотрицательными. Стремление образовать анионы становится заметным у углерода, для которого известны C_2^{2-} и другие многоатомные анионы, хотя существование аниона C^{4-} невероятно. Ионы N^{3-} устойчивы только в некоторых ионных нитридах, в то время как ионы O^{2-} и F^- обычны и имеют большое значение. Ион F^- относительно устойчив в воде, в то время как ион O^{2-} полностью гидролизован:



7.3. Образование двухэлектронных связей при участии пар электронов

Простые связи. Табл. 7.2 суммирует ранее обсуждаемые сведения (гл. 3) о том, что элементы Be, В и С имеют в основном состоянии меньшее число неспаренных электронов, чем число связей, которые они обычно образуют за счет электронных пар. Это можно объяснить активацией (промотированием) до валентного состояния, имеющего необходимое число неспаренных электронов. Подобная активация необходима, конечно, также и для остальных элементов той же группы периодической системы.

Существует важное эмпирическое правило, касающееся валентности этих элементов, которое имеет теоретическое обоснование.

Это *правило октета*. Оно заключается в том, что эти атомы стремятся быть окруженными в своих соединениях восемью электронами и, что значительно более строго, никогда не быть окруженными более чем восемью электронами (в валентном слое).

Предположим, что восемь электронов в валентном слое — максимум. Это значит, что максимальное число двухэлектронных связей равно четырем. У атомов первого восьмиземельного периода для образования связей могут быть использованы только орбитали второго слоя, поскольку любым другим свободным орбиталям соответствует слишком высокая энергия, чтобы их можно было использовать. Так, фосфор имеет конфигурацию $3s^2 3p^3 3d^0$ и может быть возбужден до валентного состояния с конфигурацией $3s^1 3p^3 3d^1$; расход энергии на это настолько невелик, что теплота образования двух дополнительных связей при этом будет более чем компенсировать энергию, затраченную на возбуждение*. С другой стороны, активация (промотирование) азота $2s^2 2p^3$ до любого состояния с пятью неспаренными электронами, например до состояния $2s^1 2p^3 3d^1$, требует настолько большого количества энергии, какое невозможно будет возместить энергией образования дополнительных связей. Аналогичные аргументы можно привести для всех элементов первого короткого периода. Следовательно, атомы этих элементов для образования связи имеют только четыре энергетически устойчивые орбитали и они не могут образовать более четырех двухэлектронных связей и в валентном уровне никогда не могут иметь более восьми электронов.

В случае углерода валентность, равная четырем, может быть достигнута в результате активации состояния $2s^2 2p^2$ до состояния $2s^1 2p^3$. У азота только три из пяти электронов могут быть неспарены, у кислорода — лишь два, а у фтора — один. Поэтому эти элементы имеют максимальную валентность, равную 3, 2 и 1 соответственно. Валентность элементов начала короткого периода (до углерода), т. е. Li, Be и В, меньше четырех, что связано не с отсутствием четырех низких энергетических орбиталей, а с отсутствием электронов, которые могут занимать эти орбитали. Следовательно, при образовании двухэлектронных связей эти элементы могут проявлять валентность 1, 2 и 3 соответственно.

* Это утверждение авторов несколько упрощенно. По исследованиям О. П. Чаркина и М. Е. Дяткиной, энергия промотирования фосфора $3s^2 3p^3 \rightarrow 3s^1 3p^3 3d^1$, вероятно, ~ 420 ккал/г-атом. Энергия связи $\text{P}-\text{Cl}$ равна ~ 75 ккал/моль, поэтому энергии, выделяющейся при формировании двух дополнительных связей при образовании молекулы PCl_3 из PCl_2 , явно недостаточно для покрытия расхода энергии на промотирование. [Чаркин О. П., Дяткина М. Е., Валентные состояния атомов и термодинамические свойства газообразных неорганических соединений, 2. Галогениды, окислы и оксигалогениды элементов подгрупп VB-VIIB, Ж. структ. хим., 9 (1968)]. — Прим. ред.

Однако атомы с четырьмя энергетически выгодными орбиталями и меньшим числом электронов имеют сильную тенденцию использовать свои незанятые орбитали. Точно так же атомы, имеющие слишком большое число электронов, стремятся использовать эти электроны. Следовательно, соединения бора, подобные BCl_3 , BF_3 и $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, легко образуют продукты присоединения с азотистыми соединениями, подобными NH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ и т. д., как показано на рис. 7.2. Бор использует имеющиеся доступные пустые орбитали, азот — «свободные»

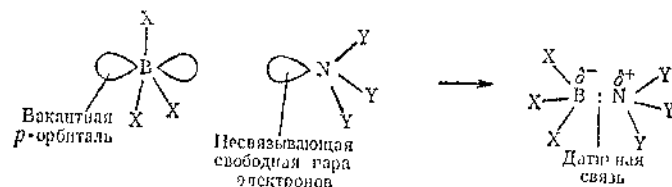
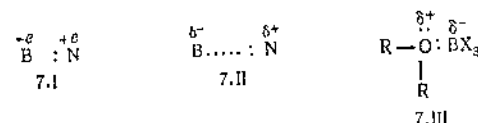


Рис. 7.2 Образование дативной связи между бором-акцептором в BX_3 и азотом-донором в NY_3 .

пары электронов. Кислородные соединения, например эфиры, которые имеют неподеленные электронные пары, также выступают в качестве *доноров* с соединениями бора, в которых бор выполняет функции *акцептора*. Образующаяся при этом связь называется *дативной* (от слова «дающий»). Число атомов, окружающих данный атом X, называют *координационным числом X*. Максимальное координационное число у элементов первого периода равно 4. Углерод достигает этого путем образования четырех связей, так как его валентность также равна четырем. Бор часто достигает максимальной координации, выступая в качестве акцептора, а азот — выполняя функции донора. Кислород имеет тенденцию увеличить координационное число с двух до четырех, но пока не известно большое число соединений, где бы его координационное число было больше трех. Бериллий, однако, обычно достигает координационного числа, равного четырем, путем образования двух донорных связей в дополнение к обычным двум простым ковалентным связям. Бор также использует свои орбитали при образовании трехцентровых и многоцентровых связей в гидридах бора и других электронодефицитных соединениях.

Причину, по которой некоторые атомы легко увеличивают свои координационные числа с трех до четырех, реже — с двух до четырех, можно понять, если рассмотреть полярный характер дативной связи. Как молекулы-доноры, так и молекулы-акцепторы электрически нейтральны. При образовании дативной связи атом-донор фактически теряет электронный заряд и становится положительно заряженным, так как он владеет теперь только половиной электрон-

ной пары, которая ранее принадлежала ему целиком. Атом-акцептор, напротив, приобретает избыточный отрицательный заряд. Это можно было бы происходить при полном участии электронной пары (7.I); меньшая полярность возникает, если электронная пара все еще в большей степени принадлежит донору, чем акцептору (7.II); в этом случае на атомах указаны только частичные заряды.



Это разделение зарядов может сопровождаться тем, что возникает противодействие кулоновским силам, которое следует предположить менее чем компенсированным энергией связи, если образуется устойчивая система. Однако, если рассмотреть случай, когда уже образована одна донорная связь (7.III), то понятно, что активность второй неподеленной пары электронов атома кислорода в дальнейшем сдерживается положительным зарядом, уже возникшим при образовании дативной связи. Поэтому необходима значительно большая работа против кулоновских сил, чтобы могла образоваться вторая дативная связь, а этого, вероятно, достаточно, чтобы сделать такой процесс энергетически невыгодным. Конечно, пространственные затруднения между первым и вторым акцептором также будут препятствовать присоединению второго акцептора. Необходимо отметить, что эти электростатические аргументы основаны на тех же взглядах, которые использовал Нильс Бьеррум для объяснения относительных величин констант диссоциации полифункциональных кислот (гл. 6). По-видимому, Be^{2+} в водных растворах достигает координации, равной четырем, в виде $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Вероятно, в этом случае силы между Be^{2+} и H_2O по своему характеру в основном являются кулоновскими силами ион-дипольного взаимодействия, а не силами дативной связи $\text{Be} \leftarrow \text{O}$. Существует много других соединений бериллия, в которых атом металла приобретает координационное число, равное четырем.

Кратные связи. Для элементов C, N, O характерно образование кратных связей между их атомами. Их аналоги, однако, не проявляют подобных свойств (или по крайней мере обладают ими лишь в незначительной степени и образуются они по другому механизму, например $\text{P}=\text{O}$, $\text{S}=\text{C}$ и $\text{S}=\text{O}$). В свете теории МО кратную связь можно представить как одну σ -связь плюс одна или две π -связи; π -орбитали двух атомов могут перекрываться, образуя π -связывающие молекулярные орбитали. Причины, по которым для Si, P и S в противоположность C, N и O не характерно образование двойных связей, полностью не установлены. Наиболее вероятная причина заключается в том, что для того, чтобы достигнуть доста-

точно полного перекрывания *p*-*d*-атомных орбиталей, более тяжелым атомам необходимо преодолеть значительные силы отталкивания, вызванные перекрыванием целиком заполненных внутренних слоев, в то время как небольшой компактный внутренний слой атомов элементов первого короткого периода (т. е. только $1s^2$) не вызывает такого отталкивания. При любых обстоятельствах образование кратных связей составляет важную характерную особенность элементов именно короткого периода, но (что существенно) не их аналогов.

Литература

Bent H. A., Chem. Rev., 61, 275 (1961).

Обзор по вопросам структуры и гибридизации в соединениях первого ряда элементов.

8

ЛИТИЙ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

8.1. Валентность и связь

Атом лития имеет единственный валентный электрон, и литий является первым представителем близких по свойствам элементов I группы или щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs, (Fr), атом которых обладает единственным электроном на *s*-орбитали уровня, следующего за восьмизлектронным уровнем атома инертного газа (в отличие от Cu, Ag, Au). Химия этих элементов является наиболее простой по сравнению с химией элементов любой другой группы. Здесь также сходство между первым членом группы и родственными элементами значительно больше, хотя исключительно небольшие размеры атома и иона лития приводят к некоторым заметным отличиям в химических свойствах, которые будут подробнее рассмотрены в дальнейшем. Низкий потенциал ионизации (5,39 эВ) обуславливает легкое образование иона Li^+ , который существует как таковой в кристаллических солях, например LiCl. В растворах ион сильно сольватирован, и в водном растворе его можно представить в виде $Li^+(aq)$. Литий образует ковалентные связи $Li-X$. Вблизи точки кипения пар металла лития преимущественно одноатомен, но содержит около 1% двухатомных молекул Li_2 . Такие молекулы были обнаружены по характерному полосатому спектру. Несмотря на то что в первом приближении можно считать, что связь $Li-Li$ обусловлена *s-s*-перекрыванием, более подробное изучение свидетельствует о том, что имеется некоторая *s-p*-гибридизация, в результате которой связь приобретает на ~14% *p*-характер. Энергия связи $Li-Li$ (27 ккал/моль) довольно низка, а межатомное расстояние $Li-Li$ равно 2,67 Å. Существуют соединения лития, подобные C_2H_5Li и C_3H_7Li , которые проявляют свойства типичных ковалентных соединений, будучи довольно летучими и растворимыми в неполярных растворителях. В настоящее время не только не известны другие степени окисления лития, отличные от +1, но их нельзя ожидать вследствие того, что Li^+ обладает конфигурацией

инертного газа и имеет очень высокое значение второго потенциала ионизации (75,2 эв).

Некоторые типичные соединения лития приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1
Типичные соединения лития и их свойства

Соединение	Цвет и форма	$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость
Li	Серебристо белый мягкий металл	179	Жидкий NH_3 и некоторые амины
Li_2O	Белое твердое вещество (структура CaF_2)	1700	Реагирует с H_2O с образованием LiOH
LiOH	Белые тетрагональные кристаллы	450	12,8 г/100 г H_2O при 20°
LiF	Белые кубические кристаллы	842	Мало растворим в H_2O (0,27 г/100 г при 18°)
LiCl	Белые кубические кристаллы	614	Очень хорошо растворим в воде и в метаноле
Li_2CO_3	Белые моноклинные кристаллы	723	1,5 г/100 г H_2O при 0°
LiNO_3	Белые тригональные кристаллы	264	55,7 г/100 г H_2O при 0° ; в пиридине
LiClO_4	Белые ромбические кристаллы	236	Очень хорошо растворим в воде, растворим в спиртах, эфирах
LiH	Белый кристаллический (структура NaCl)	688	Нерастворим в эфирах, углеводородах
LiCH_3	Белый, кристаллический	—	Нерастворим в бензоле, лигроине
LiC_2H_5	Бесцветные кристаллы	90	Растворим в бензоле, лигроине
LiC_6H_5	Бесцветный порошок	—	Несколько растворим в бензоле

8.2. Сравнение лития с его аналогами

Несмотря на то что, как указывалось выше, Li в большинстве случаев проявляет типичные свойства металлов I группы, существуют некоторые отличия, которые сближают его с магнием. Аномальные свойства Li являются главным образом следствием небольшого размера его атома и иона; поляризующая способность Li^+ , наивысшая среди ионов щелочных металлов, приводит к необычайно высокой сольватации и образованию ковалентной связи.

1. Реакционная способность металлов I группы по отношению ко всем химическим агентам, за исключением азота, возрастает с увеличением электроположительного характера ($\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$). Li обыч-

но наименее активен. Li только довольно медленно реагирует с водородом при 25° , тогда как Na энергично, K воспламеняется, а Rb и Cs реагируют со взрывом. С жидким Br_2 Li и Na взаимодействуют медленно, тогда как остальные металлы реагируют бурно. Литий не вытесняет водород из $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$, в то время как остальные щелочные металлы реагируют с ним с выделением водорода. Однако азотом реагирует только литий, давая Li_3N (Mg также реагирует, давая Mg_3N_2). При 25° реакция протекает медленно, при нагревании быстро. Как Li, так и Mg можно использовать для удаления азота из других газов. Наконец, металлический литий тверже и плавится выше, чем другие металлы I группы.

2. Гидрид лития LiH значительно стабильнее, чем гидриды других элементов I группы, и его можно расплавить без разложения; он не реагирует с кислородом ниже температуры красного каления, с хлором или HCl. Теплота образования LiH больше, чем теплота образования гидридов остальных щелочных металлов (ср. гл. 6). Эти факты приводят к пуганице, так как некоторые авторы утверждают, что Li более активен по отношению к водороду (а также углероду в свободном виде), чем другие щелочные металлы. В действительности это не так, поскольку Li реагирует с H_2 при $600\text{--}700^\circ$, в то время как остальные щелочные металлы реагируют при $350\text{--}400^\circ$. В случае углерода утверждение более правильно: как Li, так и Na непосредственно реагируют при нагревании с углем, образуя ацетилиды Li_2C_2 и Na_2C_2 . Более тяжелые щелочные металлы также реагируют с углем, но дают нестехиометрические соединения включения, в которых атомы металла внедряются в пространство между плоскостями углеродных атомов в слоистой структуре графита. Это различие можно объяснить размерами, требуемыми атомами обоих металлов в ионных ацетиладах (M^+ , C_2^{2-}), и проницаемостью графита.

3. При сжигании металла на воздухе или в кислороде образуется только окись лития Li_2O (со следами Li_2O_2). Другие окислы щелочных металлов M_2O реагируют дальше, давая перекиси M_2O_2 и надперекиси MO_2 (K, Rb или Cs). Такое отличие снова можно объяснить малым размером Li^+ , вследствие чего он не может стабилизировать анiony, большие, чем O^{2-} -ион.

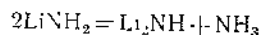
4. Гидроокись лития LiOH в отличие от других гидроокисей MOH разлагается при температуре красного каления с образованием Li_2O (ср. Mg, Ca и т. д.); NaOH, KOH и т. д. сублимируются без разложения, главным образом в виде димеров. LiOH также значительно менее растворима в воде (4 моль/л при 10°), чем NaOH (12 моль/л при 10°) или другие гидроокиси щелочных металлов.

5. Гидросульфид лития LiHS в отличие от других соединений этой группы MSH в обычных условиях неустойчив.

6. Карбонат лития Li_2CO_3 термически довольно неустойчив по сравнению с карбонатами других щелочных металлов (ср. MgCO_3);

при нагревании он разлагается на Li_2O и CO_2 . Термическая неустойчивость его обусловлена тем, что для небольшого иона Li^+ решетка Li_2O более стабильна, чем решетка Li_2CO_3 ; в случае других элементов I группы решетки M_2O незначительно стабильнее решеток M_2CO_3 .

7. Литий — единственный щелочной металл, образующий имид Li_2NH . Это очень активное соединение получают нагреванием амида LiNH_2 .



8. Литийалкилы и литийарилы обычно являются жидкостями или низкоплавкими твердыми веществами, растворимыми в углеводородах. Метиллитий CH_3Li тугоплавок и трудно растворим и, таким образом, больше похож на алкильные и арильные соединения других щелочных металлов.

9. Растворимость различных литиевых солей напоминает растворимость солей магния и заметно отличается от растворимости солей других элементов I группы. Так, в то время как LiCl , LiBr и LiI хорошо растворимы в H_2O , LiF сравнительно мало растворим и его можно осадить аммиачным раствором фторида аммония (подобно Mg^{2+}). LiCl , LiBr и особенно LiI довольно хорошо растворимы в кислородсодержащих органических растворителях (подобно Mg^{2+}); также LiClO_4 (подобно перхлоратам Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Br^{2+}) исключительно хорошо растворим в кислородсодержащих органических растворителях, подобных спирту, ацетону или этилацетату. NaClO_4 в 3—12 раз менее растворим, тогда как растворимость KClO_4 , RbClO_4 и CsClO_4 в 10^3 раз меньше. Поскольку сферический ClO_4^- -ион фактически не способен поляризоваться, а перхлораты щелочных металлов образуют ионные кристаллы, наиболее вероятно, что высокая растворимость LiClO_4 обусловлена сильной сольватацией иона Li^+ . Перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, растворимость которого подобна растворимости LiClO_4 , является очень эффективным осушающим агентом также, вероятно, вследствие сильной сольватации катиона. Необычные свойства проявляет горячий концентрированный раствор LiBr , который растворяет целлюлозу. LiBr , а также LiClO_4 , реагируя с аммиаком или аминами, образуют комплексные соединения.

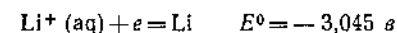
10. Сульфат лития Li_2SO_4 в отличие от других солей M_2SO_4 не образует квасцов. Кроме того, он не изоморфен другим сульфатам. Необычные свойства сульфата лития Li_2SO_4 проявляются в том, что он окисляется на влажном воздухе или, когда он влажный, с выделением теплоты.

ЭЛЕМЕНТ

8.3. Распространение в природе, выделение и свойства

Наиболее важные минералы лития — *лепидолит* $\text{Li}_2(\text{F}, \text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ и *сподумен* $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. В природе встречается два изотопа лития: ^6Li (7,30%) и ^7Li (92,70%).

В связи с высоким стандартным потенциалом



металл нельзя получать электролизом водных растворов литиевых солей; при этом процессе образуется гидроокись. Металл можно получить электролизом расплавленной соли (обычно LiCl) или электролизом LiCl , растворенного в пиридине, этаноле или ацетоне. Литий — мягкий, серебристо-белый металл, гораздо менее активный, чем другие щелочные металлы. Свежесрезанная поверхность тускнеет на воздухе вследствие образования окисла и нитрида, но реакция с водой не настолько энергична, чтобы выделяющийся водород загорался.

Металл довольно легок, его плотность $0,53 \text{ г/см}^3$. Он имеет наивысшие точки кипения и плавления, 179 и 1317° соответственно, а также наибольшую область жидкого состояния из всех щелочных металлов. Кроме того, он обладает необычайно высокой удельной теплоемкостью ($0,784 \text{ кал/г}^\circ\text{C}$ при 0°). Такие свойства делают его превосходным материалом для теплообменников, однако он вызывает сильную коррозию — больше, чем другие жидкие щелочные металлы, — что является его большим практическим недостатком. Литий применяют для удаления кислорода и серы и для общего дегазирования меди и медных сплавов. Его широко используют для получения литийорганических соединений, а также LiH и LiAlH_4 .

Подобно другим электроположительным металлам, литий растворяется в жидком аммиаке и разных аминах (например, в этиламине) с образованием голубых растворов, проводящих электрический ток. Природа таких растворов более подробно будет рассмотрена в дальнейшем (стр. 263), но здесь можно указать, что их свойства согласуются с предположением о существовании сольватированных ионов Li^+ и сольватированных электронов. Растворы лития в аминах, в частности в этилендиамина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, являются сильными восстанавливающими агентами, используемыми в органической химии.

Реакции с участием металлического лития суммированы в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Химические свойства металлического лития

Реагент	Продукты
Вода, медленно при 25°	LiOH , H_2
Кислород, при 100°	Li_2O
Водород, при 700–800°	LiH
Азот, при 25–200°	Li_3N
Аммиак (аммиак) и некоторые амины	Голубые растворы, каталитически (Fe) разлагающиеся до амида LiNH_2 , который при нагревании дает имид Li_2NH
Алкил-, арилгалогениды в петролейном эфире или эфире	Литийорганические соединения RLi
Спирты	Алколяты LiOR , H_2
Неметаллы, нагревание	Li_2C_2 , Li_2S , Li_3P и т. д.
Изопрен, бутадиев, гликол	Полимеры

СОЕДИНЕНИЯ ЛИТИЯ

8.4. Ионные соли; гидратированный ион Li^+

Стехиометрия и общие свойства соединений лития и других щелочных металлов большей частью подобны, за исключением случаев, рассмотренных выше.

Соли с обычными анионами, такими, как Cl^- , SO_4^{2-} , при всех условиях обладают в высшей степени ионным характером. Вследствие небольшого размера иона Li^+ энергия гидратации для него велика и очень часто он гидратирован в твердых солях (а именно $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), хотя такие же соли других щелочных металлов не гидратированы. Литиевые соли сильных кислот обычно более растворимы в воде по сравнению с солями остальных щелочных металлов, тогда как литиевые соли слабых кислот обычно менее растворимы.

Фторид лития — бесцветное кристаллическое вещество, незначительно растворимое в воде (0,27 г/100 г при 18°) и нерастворимое в спирте. Его используют в качестве флюса при сварке, а в виде крупных кристаллов — в инфракрасных спектрофотометрах вследствие превосходной дисперсии в области 4000–1600 см^{-1} . Наиболее обычная соль лития — хлорид лития. Он очень хорошо растворим в воде и умеренно растворим в кислородсодержащих или органических растворителях основного характера, таких, как спирты, кетоны, сложные эфиры и пиридин. Такие растворители, вероятно, сильно сольватируют ион лития, преодолевая, таким образом, силы решетки.

Пары галогенидов лития содержат полимерные частицы, главным образом димеры и тримеры: для $(\text{LiF})_2$ и $(\text{LiF})_3$ энергии диссоциации равны 58,9 и 38,3 ккал/моль соответственно. Как быто показано, в газовой фазе $(\text{LiCl})_2$ является плоской ромбовидной молекулой.

Гидратированный ион Li^+ (aq) существует как в растворе, так и в некоторых гидратированных солях. Несмотря на то что нельзя точно определить число молекул воды, прочно связанных в водном растворе с Li^+ , все же очевидно, что ион с очень малым кристаллографическим радиусом имеет очень большой радиус в гидратированном состоянии, так как он эффективно связывает полярные молекулы воды. Так, Li^+ (aq)-ион в воде, вероятно, имеет больший эффективный радиус, чем Cs^+ (aq) [3,40 Å по сравнению с 2,28 Å (вычислено)]. Несмотря на сильную сольватацию в растворе, кристаллогидраты редко содержат более четырех молекул воды на один ион Li^+ , а исключения, весьма вероятно, обусловлены гидратацией анионов. Растворы солей лития обычно не подчиняются законам идеальных растворов, давая растворы с аномальными коллигативными свойствами, т. е. с очень низким давлением пара, низкой температурой замерзания и т. д.

Гидроокись лития, образующаяся в растворе из Li_2O или непосредственно из Li , — сильное основание, подобное гидроокислям других щелочных металлов. Она поглощает CO_2 из воздуха, как в растворе, так и в твердом состоянии, с образованием Li_2CO_3 . Поскольку LiOH — сильное основание, литиевые соли слабых кислот (Li_2CO_3 , Li_2S и др.) подвергаются гидролизу и в их растворе $\text{pH} > 7$. LiOH менее растворим (4 моля при 0°), чем NaOH (12 моля при 0°).

Металл непосредственно реагирует с большинством неметаллов и некоторыми металлами, но продукты их взаимодействия не вызывают особого интереса.

Известны следующие азотистые соединения лития: LiNH_2 , Li_2NH и Li_3N ; они гидролизуются водой с образованием аммиака. Гидрид и борогидрид были рассмотрены в гл. 6; последний растворим не только в воде, но и в простых эфирах, подобных тетрагидрофурану, и является широко используемым восстановителем. Борогидрид образует также сольваты с аммиаком.

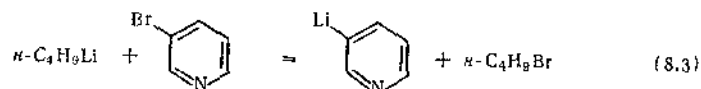
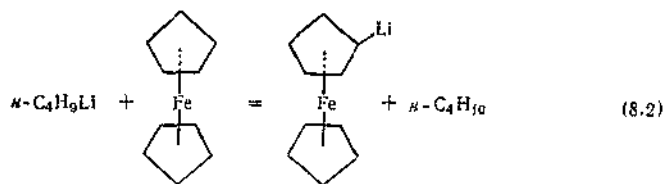
8.5. Литийорганические соединения

Металлический литий очень широко используют в промышленности и в лабораториях для получения литийорганических соединений. Они имеют большое значение и широкую область применения; в своих реакциях они в основном напоминают хорошо известные реактивы Гриньяра, хотя обычно литийорганические

соединения более активны. Наилучшим способом получения является взаимодействие лития с алкил- или арилхлоридами



в бензоле или петролейном эфире; можно использовать также и эфирные растворы, но они медленно химически взаимодействуют с литийорганическими соединениями. Также применяют реакции обмена металл—водород [уравнение (8.2)], металл—галоген [уравнение (8.3)] и металл—металл [уравнение (8.4)].



Все литийорганические соединения быстро реагируют с кислородом, причем при контакте с жидкой водой и водяным паром обычно самопроизвольно загораются на воздухе. Бромид и иодид лития, однако, образуют твердые комплексы с литийалкилами стехиометрического состава $\text{RLi}(\text{LiX})_{1-n}$, и эти соединения устойчивы на воздухе.

Литийорганические соединения относятся к числу тех немногих соединений щелочных металлов, которые обладают свойствами типичных ковалентных соединений — растворимостью в углеводородах или других неполярных растворителях и высокой летучестью. В основном они представляют собой жидкости или низкоплавкие твердые вещества; очевидно, молекулярная ассоциация является важной структурной их особенностью. Кристаллическая структура этиллития [1] служит примером этого. Как видно из рис. 8.1, она состоит из приблизительно правильных тетраэдров, образованных атомами Li, окруженными этильными группами. Две связи Li—Li равны 2,52 Å, в то время как другие четыре приблизительно равны 2,63 Å. α-Углеродный атом каждой этильной группы расположен ближе к одному из атомов Li (Li—C = 2,19 Å) и несколько дальше от двух других атомов Li (Li—C ≈ 2,50 Å), принадлежащих той же грани тетраэдра. Мостиковые связи, осуществляемые этими α-углеродными атомами, относятся к делокализованному, электронодефицитному многоцентровому типу связи, установленному

для бериллий- и алюминийалкилов (стр. 149), но они менее симметричны, и, следовательно, их труднее описать простыми методами. Подобное же строение имеет метиллитий; атомы Li образуют тетраэдр с метильной группой над центром каждой грани, образующей четырехцентровые связи с тремя смежными атомами Li. Электронное строение тетрамеров было рассмотрено методом МО; 2s- и 2p-орбитали Li могут дать четыре сильно связывающие МО, на которых могут разместиться восемь имеющихся электронов [2].

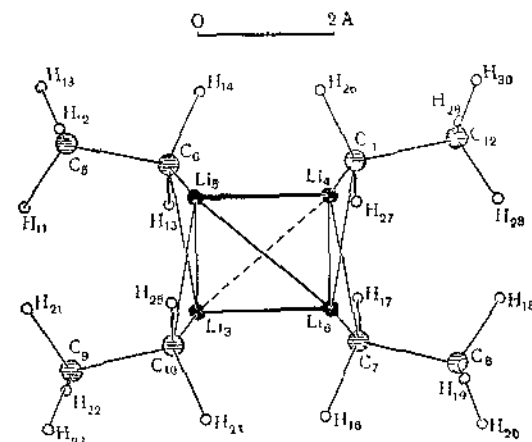


Рис. 8.1. Тетрамерная ячейка $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Li})_4$ в кристаллическом этиллитии.

● Li, заштрихованный кружок — C, ○ H

Метиллитий нерастворим в органических растворителях и мало летуч. Этильное и высшие алкильные соединения полимерны как в растворе, так и в газовой фазе; степень полимеризации неопределенна. Сообщалось, что $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Li}$ гексамерны, $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Li}$ тетрамерен в углеводородах, в то время как изучение $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Li}$ в эфире методом ЯМР подтвердило, что он является сольватированным димером.

Литийалкилы действуют как стереоспецифические катализаторы при полимеризации олефинов, особенно изопрена, который дает до 90% 1,4-*цис*-полибутадиена.

Литература*

Brande E. A., in J. W. Cook, ed., Progress in Organic Chemistry, Vol. III, Butterworths, London, 1955, p. 172.

Обзор, посвященный литийорганическим соединениям в органической химии.

* См. также литературу к гл. 16.

Brown T. L., Adv. Organomet. Chem., Vol. 3 (1965).

Строение литийорганических соединений.

Goette Mineral Co., Philadelphia 4, Pa.

Различные сводки, содержащие физические и химические данные по литию и его соединениям.

Laidler D. S., Lithium and Its Compounds (Royal Institute of Chemistry, Monograph № 6) London, 1957

Нахождение в природе, получение, применение, сплавы и соединения.

Lithium Corp. of America, Minneapolis 2, Minn

Разные таблицы, содержащие физические и химические данные по литию и его соединениям

Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. I, Supplement 2, «Lithium and Sodium» Longmans Green, London.

Sinn H., Patai I., Angew. Chem. (Internat.), 3, 93 (1964)

Обзор по механизму катализа литийалкилами.

1. Dietrich H., Acta Cryst., 16, 681 (1963)

2. Weiss E., Lucken E. A. C., J. Organometal Chem., 2, 197 (1964).

9

БЕРИЛЛИЙ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

9.1. Образование ковалентной связи; стереохимия; координационное число

Электронное строение атома бериллия в газообразном состоянии — $1s^2 2s^2$. Увеличение заряда ядра атома бериллия по сравнению с зарядом ядра атома лития наряду с тем, что $2s$ -электроны только частично экранируют друг друга, приводит к двум эффектам: 1) атом Be имеет металлический радиус только 0,89 Å, значительно меньше, чем в случае лития (1,22 Å); 2) потенциалы ионизации Be, 9,32 и 18,21 эв, гораздо большие, чем у Li (5,39 эв), делают Be значительно менее электроположительным, если рассматривать его химические свойства в сравнении со свойствами Li. Действительно, не существует никаких кристаллических соединений или растворов, в которых ионы Be^{2+} существовали бы как таковые. Все соединения, строение которых было определено, даже соединения с наиболее электроотрицательными элементами, такие, как BeO и BeF_2 , по крайней мере частично обладают ковалентным характером связи. Электронное строение атомов других элементов II группы (Mg, Ca, Sr, Ba и Ra) подобно строению атома Be. Однако больший размер этих атомов уменьшает влияние заряда ядра на валентные электроны. Так, их потенциалы ионизации ниже, чем у Be; они в основном более электроположительны, а ионная природа их соединений закономерно возрастает в группе сверху вниз.

Хотя некоторые соединения Mg имеют ковалентный характер, соединения Ca, Ba, Sr и Ra все по существу ионные.

Некоторые типичные соединения бериллия и их свойства приведены в табл. 9.1.

Вследствие небольшого размера атома, высоких значений потенциалов ионизации и высокой энергии сублимации бериллия энергии решетки, или энергии гидратации, недостаточно для полного разделения зарядов и образования простых ионов Be^{2+} . С другой стороны, очевидно, для образования ковалентных связей —Be— необходимо распаривание двух $2s$ -электронов. В тех случаях, когда

Таблица 9.1

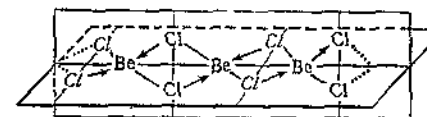
Некоторые характерные соединения бериллия и их свойства

Соединение	Цвет и форма	Т. пл., °C	Растворимость
Be	Довольно твердый серый металл	1285	Разбавленные растворы кислот и щелочей
BeO	Белый тугоплавкий порошок	2570	Медленно в расплавленных кислотных солях
Be(OH) ₂	Белое твердое вещество	—	Кислоты и основания
BeF ₂	Прозрачное стекловидное твердое вещество	803	H ₂ O
BeCl ₂	Белое твердое вещество, сублимируется	405	Гидролизует в H ₂ O
[Be(H ₂ O) ₄] SO ₄	Бесцветные октаэдры	(— H ₂ O при ~200)	H ₂ O
Be(C ₂ H ₅) ₂	Бесцветная жидкость	—	Многие органические растворители
BeH ₂	Белое нелетучее твердое вещество	—	Нерастворимо в органических растворителях, реагирует с H ₂ O
Be ₂ O(OCOCH ₃) ₆	Белое кристаллическое твердое вещество	283	Неполярные органические растворители, например CCl ₄

образуются свободные молекулы BeX₂, атом Be переходит в такое состояние, в котором два валентных электрона занимают две эквивалентные sp-гибридные орбитали, и система X—Be—X является линейной. Однако в таких линейных молекулах атом Be имеет координационное число только 2 и у Be существует значительная тенденция достигнуть максимальной координации (четырекратной) или по крайней мере трехкратной. Максимальная координация может быть достигнута несколькими путями:

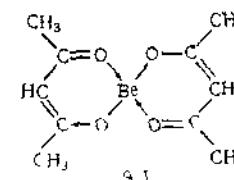
1. Может происходить полимеризация благодаря образованию мостиков, как в твердом BeCl₂ (рис. 9.1). Координация Be не точно тетраэдрическая, так как валентный угол Cl—Be—Cl равен только 98°, что означает, что структурные единицы BeCl₂Be несколько вытянуты вдоль оси цепи атомов Be. В таких случаях для определения точных величин углов очень важны пространственные факторы. Вероятно, если бы величина угла достигала 109°, любого увеличения прочности связи было бы недостаточно, чтобы компенсировать увеличение энергии отталкивания Be—Be. Хлорид бериллия легко

возгоняется; при высоких температурах (~750°) он в основном мономерен и состоит из линейных молекул BeCl₂, но при более низких температурах присутствуют значительные количества (~20% при 560°) димера, в котором Be имеет координационное число 3.

Рис. 9.1. Структура полимерного BeCl₂ в кристалле.

2. Функционируя в качестве акцепторов, многие соединения бериллия достигают максимальной координации атома металла. Так, хлорид образует эфиры Cl₂Be(OR)₂; существуют также и комплексные ионы, подобные BeF₄²⁻ и [Be(H₂O)₄]²⁺.

3. Во внутрикомплексных (хелатных) соединениях, таких, как ацетилацетонаты (9.1), образуются четыре приблизительно тетраэдрические связи. Фактически вследствие резонанса все связи C—O и Be—O эквивалентны, и в действительности нельзя говорить о двух дативных и двух обычных ковалентных связях, представленных формулой 9.1



4. В результате рентгенографического структурного изучения было найдено, что укладка в кристаллах почти неизменно такова, что Be имеет координационное число четыре с тетраэдрической (или близкой к такой) конфигурацией. Так, в BeO существуют тетраэдры BeO₄. Необычное положение среди ортосиликатов щелочноземельных металлов занимает Be₂SiO₄, в котором атомы Be имеют тетраэдрическое окружение из атомов кислорода; все остальные ортосиликаты этой группы имеют структуру с октаэдрической конфигурацией иона металла. Между прочим, следует отметить, что Be с F часто дает соединения, изоморфные кислородным соединениям кремния, так, BeF₂ изоморфен кристобалиту — SiO₂; BaBeF₄ изоморфен BaSiO₄ и NaBeF₃ изоморфен CaSiO₃; известны также пять различных соответственных форм Na₂BeF₄ и Ca₂SiO₄.

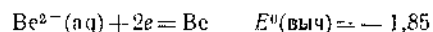
Иногда встречается трехкоординированный Be, например в газообразных димерах Be₂Cl₄, Be₂Br₄ и Be₂(CH₃)₄. Во фталоглицине

бериллия атом Be в силу необходимости окружен четырьмя атомами азота в плоскости. Однако в действительности атом Be может координировать не более трех электронных пар атомов азота, поскольку в любой данной плоскости имеется только три доступные атомные орбитали (*s*- и две *p*-орбитали). Это соединение является примером соединений с *вынужденной конфигурацией*, так как атом Be прочно удерживается в жестком окружении.

9.2. Сходство между бериллием и алюминием

Несмотря на то что наиболее простые соли бериллия в основном ковалентны, все же можно оценить ионный радиус Be^{2+} , который равен $\sim 0,31$ А. Если принять это значение, то величина отношения заряд/радиус составляет $\sim 6,5$, т. е. больше, чем для любого другого катиона (за исключением H^+ , который не встречается в кристаллах, и V^{3+} который является абсолютно гипотетическим). Al^{3+} имеет почти такую же высокую величину отношения заряд/радиус, а именно $\sim 6,0$, и, принимая во внимание поляризационные эффекты, можно ожидать некоторого химического сходства между этими элементами. Такое сходство действительно существует, и, вероятно, оно является наилучшим примером «диагонального соотношения». К числу примеров поразительного сходства относятся следующие:

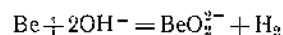
1. Металлический Be, подобно Al, довольно устойчив к действию кислот (если только он не тонко измельчен или не амальгамирован) вследствие образования на его поверхности инертной и непроницаемой пленки окисла. Таким образом, хотя величина потенциала



должна свидетельствовать о быстрой реакции с разбавленными растворами кислот (и даже с H_2O , ср. гл. 6), скорость реакции сильно зависит от способа приготовления металла. В случае очень чистого металла относительные скорости растворения изменяются в следующем порядке: $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{HCl} > \text{HNO}_3$. Металл быстро растворяется в 3М H_2SO_4 и в 5М NH_4F , но очень медленно в HNO_3 .

Необходимо отметить, что потенциал Be значительно ниже потенциалов других щелочноземельных металлов, следовательно, высокая теплота сублимации и ионизационные потенциалы Be так и не компенсируются полностью энергией гидратации иона, как в случае других металлов.

2. Металл растворяется в растворах сильных оснований, образуя то, что называют «бериллат»-ионом



Точно так же алюминий растворяется с образованием «алюминат»-ионов AlO_2^- . Ни одна из формул таких ионов не отражает истинную структуру частиц, которые, вероятно, являются четырех- и шестикординированными соответственно. Имеются также данные о том, что растворы «бериллатов» содержат полимерные анионы, подобные $\text{Be}_2\text{O}_4^{2-}$, а также гидратированные и связанные гидроксильными мостиками частицы. Окислы и гидроксиды как Be, так и Al являются амфотерными, причем легко растворяются в растворах гидроксида натрия.

3. BeO напоминает Al_2O_3 и тем, что она необычно высокоплавка и нелетуча, а также чрезвычайно тверда. BeO полиморфна и выше $\sim 800^\circ$ превращается во вторую форму. Эта высокотемпературная модификация фактически нерастворима в водных растворах кислот или оснований и только с трудом растворяется в расплавах солей, подобных KHSO_4 , или в KOH. Странно то, что она довольно легко растворяется в горячей сиропообразной смеси серной кислоты и сульфата аммония. В низкотемпературной форме BeO атомы Be окружены тетраэдрически координированными атомами кислорода (структура кварца), тогда как все другие окислы щелочноземельных металлов имеют структуру NaCl. В Al_2O_3 алюминий имеет координационное число шесть.

Бериллий и его соединения чрезвычайно ядовиты, особенно при вдыхании; при работе с ними необходимо соблюдать максимальные предосторожности.

ЭЛЕМЕНТ

9.3. Нахождение в природе, выделение и свойства

Наиболее важным минералом бериллия является *берилл*, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, который часто встречается в виде больших гексагональных призм. Бериллий, так же как и литий, получают электролизом его расплавленного фторида, но извлечение его из руды сложно [1]. Поскольку BeCl_2 ковалентен и имеет очень низкую электропроводность (приблизительно в 1000 раз меньшую, чем у NaCl), хлорид натрия добавляют к расплаву. Амальгаму бериллия, очень чувствительную к воздуху жидкость или пасту (в зависимости от концентрации), можно получить электролизом расплава NaCl и BeCl_2 на ртутном катоде в атмосфере аргона.

Бериллий — металл серого цвета, довольно легкий ($1,86 \text{ г/см}^3$) и весьма тверд и хрупок. Поскольку поглощение электромагнитного излучения, например рентгеновских лучей, зависит от электронной плотности в веществе, бериллий используют в качестве материала для «окошек» в рентгеновской аппаратуре, вследствие того что он

имеет минимальную поглощающую способность из всех подходящих материалов. Его также добавляют к меди и фосфорным бронзам в качестве антиоксиданта и для повышения твердости меди.

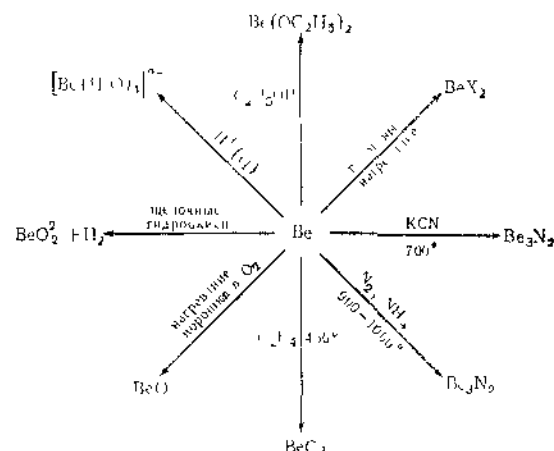


Рис. 9.2. Некоторые реакции, в которые вступает бериллий.

Бериллий значительно менее химически активен, чем литий. Некоторые реакции, в которые он вступает, приведены на рис. 9.2.

СОЕДИНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

9.4. Галогениды, оксо-соли и двойные соединения бериллия

Фторид бериллия в виде стекловидной гигроскопической массы получают нагреванием $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Расплавленная соль — плохой проводник электричества. BeF_2 стекловиден, подобно кварцу, причем имеет беспорядочно ориентированные цепи... $\text{F}_2\text{BeF}_2\text{Be} \dots$ с фторными мостиками. Таким образом, его строение подобно строению BeCl_2 и BeBr_2 , за исключением того, что упаковка цепей беспорядочна. BeF_2 легко растворим в воде.

Фторобериллаты можно получить растворением BeO в концентрированных растворах кислотных фторидов или сплавлением ее с кислотными фторидами, подобными NH_4HF_2 ; они содержат тетраэдрические ионы BeF_4^{2-} . Кристаллохимия этого иона очень близка кристаллохимии иона SO_4^{2-} , и соответствующие соли, например PbSO_4 и PbBeF_4 , обычно имеют подобные структуры и близкую по величине растворимость. В том случае, если отсутствует большой избыток F^- , BeF_4^{2-} частично гидролизован в растворе. Помимо K_2BeF_4 , в системе $\text{KF} - \text{BeF}_2$ существуют фазы K_3BeF_5 , KBeF_3 и KBe_2F_5 .

Хлорид бериллия получают пропусканием CCl_4 над BeO при 800° . Он растворяется в воде с большим выделением теплоты, а его гидрат $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ может кристаллизоваться из солянокислых растворов соли. Он растворим также во многих донорных растворителях (R_2O , RON , RCOOH), как это отмечалось выше. Существуют данные о хлоробериллат-ионах, например в Na_2BeCl_4 , полученные при изучении фазовых диаграмм систем хлорид щелочного металла — BeCl_2 , однако этот ион весьма неустойчив и не может существовать в водном растворе.

Известны бериллиевые соли **оксо-кислот**. $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ можно дегидратировать при 400° и получить BeSO_4 , который очень устойчив и совершенно не разлагается ниже 580° . Нитрат $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{NO}_3)_2$ плавится в собственной кристаллизационной воде при $60,5^\circ$.

Другими заслуживающими упоминания соединениями являются: **сульфид** BeS , который имеет структуру цинковой обманки и нерастворим в воде (хотя все остальные сульфиды щелочноземельных металлов и Al_2S_3 быстро гидролизуются водой); Be_3N_2 — белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы, гидролизуются водой; BeCO_3 неустойчив и сохраняется только в атмосфере CO_2 . Добавление растворимых карбонатов к водным растворам бериллиевых солей дает основные карбонаты неизвестного строения.

Гидрид бериллия BeH_2 нельзя получить прямым синтезом из элементов в свободном виде; его получают другими методами, например действием LiAlH_4 на $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ или термическим разложением $[(\text{CH}_3)_2\text{Be} \cdot \text{Cl}_2]$. По-видимому, последний метод дает наиболее чистый продукт ($\sim 96\%$), который устойчив до $\sim 240^\circ$ и только медленно и не полностью реагирует с водой при 50° ; менее чистые продукты реагируют бурно. Важнейшие свойства BeH_2 позволяют предположить, что он имеет полимерную структуру с водородными мостиками (см. стр. 23).

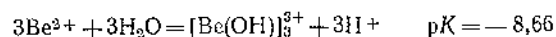
9.5. Химия водных растворов солей бериллия

В концентрированных кислых растворах бериллий, по-видимому, существует в виде $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -ионов, и эти ионы встречаются (или, вероятно, встречаются) в некоторых солях, упомянутых выше. Вода в таких солях связана довольно прочно: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, например, не теряет воду над P_2O_5 .

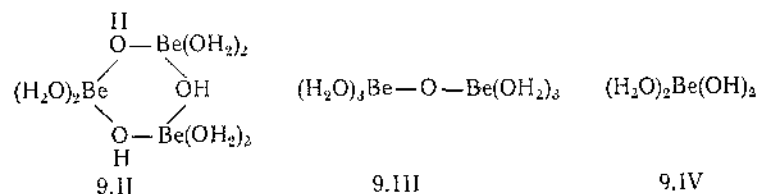
Растворы всех бериллиевых солей имеют кислую реакцию вследствие гидролиза. Давно известно, что растворы солей бериллия могут растворять значительные количества окиси или гидроокиси бериллия. Причина этого, вероятно, заключается в том, что бериллий легко образует оксо- и гидроксо-комплексы с $\text{Be}-\text{O}-\text{Be}$ - и $\text{Be}-\text{OH}-\text{Be}$ -мостиками. Некоторые интересные явления можно

наблюдать при осаждении $\text{Be}(\text{OH})_2$. Если n — число ионов OH^- , добавленных в расчете на один ион Be^{2+} , растворы остаются прозрачными вплоть до $n=1$. Когда $n>1$, начинается осаждение. В случае солей галогеноводородных кислот полное осаждение достигается при $n=2$, а с осгальными ионами полное осаждение осуществляется при $n=1,8-1,9$, что свидетельствует о том, что такие осадки «гидроксиды» бериллия содержат SO_4^{2-} , NO_3^- или ClO_4^- ионы.

Тот факт, что осаждение происходит *только* тогда, когда $n>1$, позволяет предположить, что существуют растворимые частицы $[\text{Be}(\text{OH})]^{1+}$. И действительно, потенциометрическое титрование показало, что в разбавленных растворах ($<0,050\text{ M}$) основными частицами являются $[\text{Be}(\text{OH})]^{1+}$, причем была оценена константа равновесия



Для очень низких концентраций бериллия известны некоторые данные о существовании ионов $\text{Be}_2\text{OH}^{2+}$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$, но не $[\text{Be}(\text{OH})]^{2+}_2$ или $[\text{Be}(\text{OH})]^{1+}_4$. По-видимому, все равновесия устанавливаются быстро. Ввиду склонности бериллия быть четырехкоординационным считают, что строение $[\text{Be}(\text{OH})]^{1+}_3$ выражается формулой 9.II



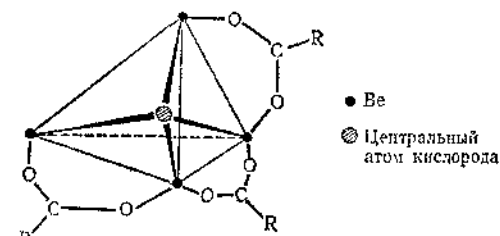
Структура с открытой цепью кажется менее вероятной ввиду стабильности тримера. Другие гидроксо-частицы можно представить формулами 9.III и 9.IV. Возможно, что растворы, содержащие бериллат-ион только с одним атомом Be, в действительности содержат $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, но это пока не доказано [2].

9.6. Комплексы бериллия

Некоторые комплексы, такие, как BeF_4^{2-} и $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -ионы, эфиры, алкоголяты и подобные им комплексы с кислородсодержащими органическими соединениями (например, $(\text{R}_2\text{O})_2\text{BeCl}_2$), были уже упомянуты ранее. Тетраэдрическое внутрикомплексное соединение с ацетилацетоном (стр. 69) представляет собой только один пример множества электрически нейтральных комплексов, образуемых β -кетоенолами и β -кетогэфирами.

Бериллий образует также и некоторые азотистые комплексы. Тетраамин $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ очень устойчив термически, но быстро разлагается водой, что указывает на то, что кислород является более сильным донором по отношению к бериллию, чем азот. Диметиламин реагирует с BeH_2 , давая тример $\{[\text{Be}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}$, который, возможно, содержит шестичленное кольцо с чередующимися атомами Be и N.

Одним из наиболее интересных типов комплексов бериллия являются соединения общей формулы $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$, образующиеся при



Р и с. 9.3. Строение карбоксилатных комплексов $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$.
(На рисунке показаны только три RCOO -группы)

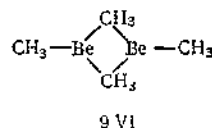
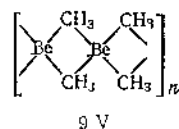
кипячении $\text{Be}(\text{OH})_2$ с карбоновыми кислотами. Образующиеся соединения — летучие кристаллические вещества, растворимые в неполярных растворителях (даже в насыщенных углеводородах) и во многих полярных растворителях, за исключением воды и низших спиртов. Они инертны по отношению к воде, но гидролизуются разбавленными растворами кислот. В растворах они не ионизованы и мономерны. Рентгенографическое изучение показало, что они имеют структуру, приведенную на рис. 9.3.

Центральный атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами бериллия (причем это один из немногих случаев, исключая твердые окислы, когда кислород четырехкоординационен), а каждый атом бериллия тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода. Цинк также образует подобные комплексы, как и ZrO^{2+} -ион, с бензойной кислотой. Комплексы цинка в отличие от соединений бериллия быстро гидролизуются водой. Ацетатный комплекс используют для очистки бериллия экстракцией органическим растворителем из водного раствора. Было показано также, что если BeCl_2 растворить в растворе N_2O_4 в этилацетате, то образуется кристаллический $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$. Нагревание его при 50° дает $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, который при 125° разлагается на N_2O_4 и летучий $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$ [3]. Строение последнего, по-видимому, подобно строению ацетатного комплекса, но с нитратными мостиковыми группами. Основной нитрат нерастворим в неполярных растворителях.

9.7. Бериллийорганические соединения

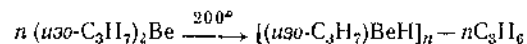
Эти соединения получают взаимодействием галогенидов бериллия с реактивами Гриньяра или с алкил- и (или) ариллитием. Большинство они представляют собой жидкости или низкоплавкие твердые вещества, очень активные на воздухе самопроизвольно загораются и бурно гидrolитизуются водой.

Метильное соединение $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ полимерно (9 V) и в этом отношении напоминает BeCl_2 , хотя природа мостиковых связей в обоих полимерах различна, подробнее это будет рассмотрено позднее (стр. 149). В газовой фазе диметилбериллий большей частью димерен (9 VI)



и в этом случае также существует геометрическое сходство с димером хлорида. Высшие алкильные соединения полимеризованы в меньшей степени, причем диэтильный аналог полимеризуется в меньшей степени, чем $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$, а диизопропильное соединение в бензольном растворе определено является димером. Меньшую степень полимеризации объясняют более электроположительным характером замещенных атомов углерода, а также пространственными затруднениями. Поскольку эти соединения координационно не насыщены, полимерная структура под действием сильных доноров может расщепляться, например, метильное соединение дает с $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Be}^-\text{CH}_3$ вещество $\{(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Be}^-\text{CH}_3\}_2$, которое устойчиво в газовой фазе.

Пиролиз диизопропилбериллия дает полимерный алкилбериллигидрид — бесцветное нелетучее масло



Пиролиз ди-*трет*-бутилбериллия при температуре более 100° приводит к практически чистому BeH_2 и изобутилену.

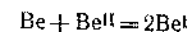
Бериллийалкилы дают окрашенные комплексы с 2,2'-дипиридилом, например $\text{dipyBe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ярко-красного цвета, предполагают, что окраска этих и подобных им комплексов, образованных бериллием, цинком, кадмием, алюминием и галлийалкилами с ароматическими аминами, обусловлена переходом электронов с $\text{M}-\text{C}$ -связи на низшую незаселенную орбиталь амина. Таким образом, $\text{Be}-\text{C}$ -связи в возбужденном состоянии комплекса, вероятно, действуют как доноры. Считают [4], что зеленый парамагнитный комплекс,

образующийся при взаимодействии литиевой соли 2,2'-дипиридила с BeCl_2 , является комплексом между Be^{2+} и отрицательным ионом дипиридила [4] (см. разд. 27.8).

9.8. Одновалентный бериллий

На основании различия между первым и вторым потенциалами ионизации можно предположить, что существует возможность получения одновалентного бериллия. Ранее утверждали, что растворение бериллиевых анодов подтверждает существование Be^+ в качестве промежуточного соединения. Однако дальнейшее изучение показало, что разрушение металла происходит в процессе растворения так, что кажущийся эффект представляется эффектом перехода металла в раствор в состоянии $+I$, поскольку слишком много металла теряется по сравнению с пропущенным током. Считали, что анодный шлак, смесь Be и $\text{Be}(\text{OH})_2$, образуется вследствие диспропорционирования Be^+ , однако микрофотографическое исследование свидетельствует о том, что появление металлического бериллия в шлаке обусловлено просто дроблением анода, а не диспропорционированием.

Имеются некоторые данные, подтверждающие существование Be^+ , образующегося при сплавлении металлического бериллия с его хлоридом, например



однако никаких соединений все же выделено не было.

Литература

- 1 Bellamy R. G., Hall N. A., Extraction and Metallurgy of Uranium, Thorium and Beryllium, Pergamon Press, New York, 1965.
- 2 Darwin F. E., Buddery J. H., Beryllium (№ 7 of Metallurgy of the Rarer Metals), Butterworths, London, 1960.
- 3 Everest D. A., The Chemistry of Beryllium, Elsevier, New York, 1964.
- 4 Coates G. E., Green S. I. E., J. Chem. Soc., 1962, 3340.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

10.1. Электронное строение и связь

Первый потенциал ионизации бора, 8,296 эв, довольно высок, а следующие два еще выше. Поэтому общая энергия, требуемая для получения ионов B^{3+} , гораздо больше, чем можно было бы компенсировать энергией решетки ионных соединений или гидратацией таких ионов в растворе. Следовательно, простая потеря электрона с образованием катиона не играет никакой роли в химии бора. Вместо этого решающее значение имеет образование ковалентной связи, ввиду чего соединения бора по своим свойствам и реакциям обычно похожи на соединения других неметаллов, особенно кремния.

Несмотря на $2s^2 2p$ -электронную структуру, бор всегда трехвалентен и никогда не бывает одновалентным. Это вызвано тем, что общая энергия, которая освобождается при образовании трех связей в соединении BX_3 с избытком превосходит энергию образования одной связи в соединении BX , обеспечивая тем самым возбуждение бора в гибридное валентное состояние типа sp^2 . Эта проблема уже подробно обсуждалась в гл. 3, где было показано также, что три sp^2 -гибридные орбитали лежат в одной плоскости и образуют между собой углы 120° . Поэтому следовало бы ожидать, как это и установлено в действительности, что все мономерные трехвалентные соединения бора (тригалогениды, триалкилы и т. д.) имеют плоскую структуру с валентными углами $X-B-X$, равными 120° .

Точное определение ковалентного радиуса для тригонально гибризованного бора оказывается очень трудным, но расчет его дает значение, лежащее в интервале 0,85—0,90 А. На этом основании очевидно заметное укорочение большинства $B-X$ -связей; это явление послужило причиной многочисленных дискуссий. Так, вычисленные расстояния $B-F$, $B-Cl$ и $B-Bg$ должны быть равны $\sim 1,52$, $\sim 1,87$ и $\sim 1,99$, тогда как фактические расстояния в соот-

ветствующих тригалогенидах равны 1,30, 1,75 и 1,87 А. По-видимому, укорочение связей объясняется следующими тремя факторами:

1. Образованием pp — pp -связей с использованием заполненных pp -орбиталей атомов галогенов и вакантной pp -орбитали атома бора. Наиболее важно это, вероятно, в случае BF_3 , но имеет также и некоторое значение для BCl_3 и BBg_3 .

2. Увеличением прочности, а следовательно, и укорочением связей $B-X$ за счет ионно-ковалентного резонанса; несомненно, в BF_3 вследствие большого различия в электроотрицательностях это будет иметь наибольшее значение. Предположение, что в дополнение к дативному pp — pp -связыванию важным является ионно-ковалентный резонанс, подтверждается тем, что даже в комплексах

BF_3 типа $(CH_3)_3NBgF_3$ и BgF_4^- , где pp — pp -связь должна в заметной степени или даже полностью отсутствовать, тем не менее связи $B-F$, очевидно, укорочены (1,41—1,43 А).

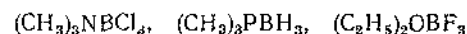
3. Укорочение связей возможно вследствие того, что бор имеет незавершенный октет, в котором отталкивание между несвязывающими электронами несколько меньше нормального, что позволяет теснее сближаться связанным атомам.

10.2. Акцепторные свойства бора

В соединениях типа BX_3 октет бора незавершен: бор имеет энергетически низкую орбиталь, которая совершенно не используется при образовании связей из-за отсутствия электронов, хотя частично она проявляется в соединениях бора с галогенами через кратное $B-X$ -связывание. Алкильные и галогенные соединения алюминия пополняют эту недостаточность электронов образованием димеров с алкильными и галогенными мостиками, бор же подобных соединений не образует. Причина или многие причины этих различий в поведении точно неизвестны. Для BCl_3 и BBg_3 , возможно, важен фактор размера атомов, поскольку атом бора не способен прочно координировать четыре таких больших атома, как Cl и Bg . Это можно подтвердить тем, что ионы BCl_4^- и BBg_4^- устойчивы только в кристаллических солях больших катионов типа Cs^+ и $(CH_3)_4N^+$. Уменьшение стабильности димера по сравнению с мономером может найти объяснение в том, что при образовании димера необходимо пожертвовать определенной долей энергии pp — pp -связи $B-X$. Однако влияние размера нельзя контролировать для BF_3 , поскольку BgF_4^- довольно устойчив. В данном случае донорная сила фтора, уже связанного с атомом бора, может быть настолько низка, что энергия мостиковых связей

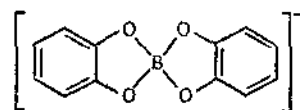
будет недостаточной по сравнению с энергией, необходимой для разрыва π -связи B—F в мономере. Явления такого характера часто довольно трудно объяснить достаточно однозначно.

Важным следствием незавершенности октета бора в соединениях BX_3 является их способность выступать в качестве акцепторов (кислот Льюиса), в этих случаях бор достигает своего максимума координации приблизительно с sp^3 -гибридизацией. Поэтому различные основания Льюиса, подобные аминам, фосфинам, эфирам и сульфидам, образуют комплексы с соединениями BX_3 в отношении 1:1. Следующий ряд соединений представляет собой такие продукты присоединения:

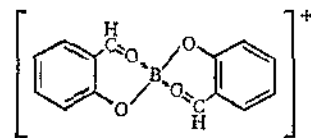


Существуют достоверные данные, что по относительной силе галогениды бора кислоты Льюиса располагаются в следующем порядке: $BBr_3 \gg BCl_3 > BF_3$. Эта последовательность противоположна той, которую можно было бы ожидать как на основе пространственных факторов, так и при рассмотрении электроотрицательностей. Объяснить это можно, по крайней мере частично, π -связыванием бор—галоген. В продукте присоединения это π -связывание в заметной степени или полностью исчезает, так что продукты присоединения тригалогенидов с наиболее сильным π -связыванием будут сильнее всего дестабилизироваться потерей энергии π -связывания. Расчеты показывают, что энергия π -связывания тригалогенидов уменьшается в ряду $BF_3 \gg BCl_3 > BBr_3$. Однако некоторые свойства продуктов присоединения (аддуктов) BX_3 с донорными молекулами позволяют предположить, что связи донор—бор могут сами по себе усиливаться в порядке $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$. Никакого удовлетворительного объяснения этому явлению до сих пор не существует.

Бор заполняет свой октет также при образовании анионов типа BF_4^- и BH_4^- , $[HB(OR)_3]^-$ и $[B(C_6H_5)_4]^-$ и внутрикомплексных соединений типа 10.1. Было доказано, что четыре связи бора в таких хелатах приблизительно тетраэдрические (и, что совершенно определенно, не плоские), поскольку в случае лигандов, которые сами достаточно несимметричны, комплексные ионы можно раз-



10.I



10.II

делить на оптические изомеры. Так, борсалицилальдегидный комплекс (10.II) был разделен на антиподы дробной кристаллизацией диастереоизомерных солей, образующихся с оптически активным стрихнином.

10.3. Сравнение бора с кремнием и алюминием

Элементарный бор обладает свойствами, которые позволяют считать его промежуточным между металлами и неметаллами. Он является полупроводником, но не проводником типа металла. Химически бор следует рассматривать как неметалл, и вообще по своим свойствам он значительно больше похож на кремний, чем на алюминий или другие элементы той же группы, т. е. на Ga, In и Tl. Основное сходство с Si и отличие от Al заключается в следующем:

1. Весьма значительно сходство и сложность борной и кремниевой кислот. Борная кислота $B(OH)_3$ — слабая кислота, но совершенно определенно обладает кислыми свойствами. Амфотерные свойства ей не присущи, тогда как $Al(OH)_3$ главным образом основание с несколькими амфотерными свойствами.

2. Гидриды B и Si летучи, самопроизвольно воспламеняются и легко гидролизуются, в то время как бинарный гидрид Al представляет собой твердое, полимерное вещество неопределенной структуры. По своему строению гидриды бора являются уникальными, причем имеют необычный стехиометрический состав и конфигурацию и своеобразную химическую связь вследствие *электронодефицитной* природы.

3. Легкий гидролиз галогенных соединений бора (кроме BF_3) приводит к образованию $B(OH)_3$, точно так же как галогениды кремния легко гидролизуются до кремниевой кислоты. Галогениды алюминия в воде гидролизуются только частично.

4. B_2O_3 и SiO_2 объединяет кислотный характер. Это проявляется в том, что они легко растворяют окислы металлов с образованием боратов и силикатов; оба окисла образуют трудно кристаллизующиеся стекла. Некоторые оксо-соли B и Si похожи по структуре, особенно полимерные ионы $(BO_2)_x$ и $(SiO_3)_x$ соответственно в метаборатах и пироксеновых силикатах.

5. Несмотря на димеризацию, галогениды Al и Ga и алкилы Al ведут себя как акцепторы и образуют аддукты, аналогичные аддуктам алкильных соединений и галогенидов бора, например $Cl_3AlN^+(CH_3)_3$. Алюминий, подобно бору, образует летучие алкоксиды типа $Al(OC_2H_5)_3$, которые похожи на эфиры борной кислоты $B(OR)_3$.

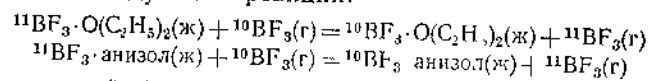
ЭЛЕМЕНТ

10.4. Распространение в природе, выделение и свойства

Бор встречается в довольно крупных залежах растворимых боратов типа *буры* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в частности в Индии и Калифорнии. Борная кислота содержится в парах источников вулканического происхождения и может быть из них выделена.

Природный бор состоит из двух изотопов ^{10}B (18,83%) и ^{11}B (81,17%). Ядра атомов этих изотопов имеют спин, и поэтому для установления структуры соединений бора довольно успешные результаты дает метод ЯМР.

Соединения, обогащенные изотопом ^{10}B , можно получить с использованием следующих реакций:



Элементарный бор высокой степени чистоты получить чрезвычайно трудно вследствие его высокой точки плавления и коррозионных свойств в жидком состоянии. Его можно получить количественно (но низкой чистоты 95—98%) в аморфной форме восстановлением B_2O_3 магнием с последующим быстрым промыванием полученного таким образом вещества щелочью, соляной кислотой и плавиковой кислотой. Аморфный бор представляет собой темный порошок, который может содержать некоторое количество микрокристаллического бора; кроме того, он содержит окислы и бориды.

Получение чистого бора в кристаллической форме — сложная и трудная операция, даже когда для исследования требуется выделить лишь небольшие количества вещества.

Детальное описание процесса можно найти в работе Ньюкирка (см. статью Адамса в списке литературы).

Известны три аллотропные формы бора, структуры которых детально изучены и по крайней мере еще одно аллотропное видоизменение, существование которого хорошо установлено, но структура еще не исследована; наличие других аллотропных модификаций с определенностью еще не доказано.

α -Ромбоэдрический бор был получен пиролизом BI_3 на поверхности нитридов тантала, вольфрама и бора при 800—1000°, пиролизом гидридов бора и кристаллизацией из сплава бор-платина при 800—1200°. Это наиболее плотная аллотропная модификация, и ее структура состоит полностью из икосаэдров B_{12} (см. рис. 10.18), которые взаимно упакованы, подобно плотной кубической упаковке шаров. Между икосаэдрами имеются связи, которые, однако, слабее, чем связи внутри самих икосаэдров.

Тетрагональная форма бора, которую можно получить восстановлением BBr_3 водородом на нити тантала при 1300°, представляет

собой наиболее давно известную и наиболее широко изученную форму. Ее довольно сложная структура имеет еще некоторые пугающие особенности. Она состоит из слоев икосаэдров B_{12} с прослойками из отдельных атомов бора, которые соединяют слои икосаэдров.

β -Ромбоэдрический бор, неизменно получающийся при кристаллизации расплавленного бора, может быть термодинамически устойчивым выше $\sim 1500^\circ$. Он полностью построен из плотноупакованных икосаэдров B_{12} с B — B связями между ними, но более сложным образом, чем в случае α -ромбоэдрического бора.

Однако в настоящее время нет возможности точно изучить пределы устойчивости различных модификаций бора, возможно за исключением β -ромбоэдрического бора. В целом проблема осложняется вероятным преобладанием кинетического, а не термодинамического фактора в разных процессах получения и осаждения. Даже точка плавления бора не определена точно, вероятнее всего, она равна $2200 \pm 100^\circ$.

Кристаллический бор химически чрезвычайно инертен. Он не изменяется при действии кипящих HCl или HF , лишь медленно окисляется горячим концентрированным раствором азотной кислоты и то только в мелкоизмельченном состоянии, и либо совсем не взаимодействует, либо очень медленно реагирует с большинством других концентрированных растворов окислителей.

СОЕДИНЕНИЯ БОРА

10.5. Бориды

Боридами называют соединения бора с менее электроотрицательными элементами, чем он сам (т. е. с металлами). Кроме того, боридами часто называют соединения бора с элементами, металлические или неметаллические свойства которых менее выражены, чем у самого бора (например, P , As). Известны бориды большинства, но не всех элементов. Бориды обычно представляют собой твердые, огнеупорные вещества, довольно инертные химически и часто проявляющие необычные химические и физические свойства. Так, электропроводность и теплопроводность ZrB_2 и TiB_2 почти в 10 раз больше тех же свойств самих металлов, а точки их плавления более чем на 1000° выше. Известны некоторые гексабориды лантанидов, которые являются самыми лучшими термоионными излучателями. Монобориды фосфора и мышьяка — многообещающие высокотемпературные полупроводники, а высшие бориды некоторых неметаллов, например AsB_6 , необычайно химически инертны.

В промышленности бориды получают разными путями, включая восстановление окисей металлов с использованием смеси угля и карбида бора, электролиз расплавленных солей и прямое взаимодействие элементов в свободном виде. Для исследовательских целей обычно применяют последний метод.

Бориды не соответствуют обычным представлениям валентности ни по стехиометрии, ни по строению. За небольшим числом исключений, бориды можно отнести к одному из следующих основных типов:

1. Бориды с изолированными атомами бора. Эта группа включает большинство боридов с низким отношением В к М, типа M_4B , M_3B , M_2B , M_5B_2 и M_7B_3 . В структурах M_4B и M_2B атомы бора расположены

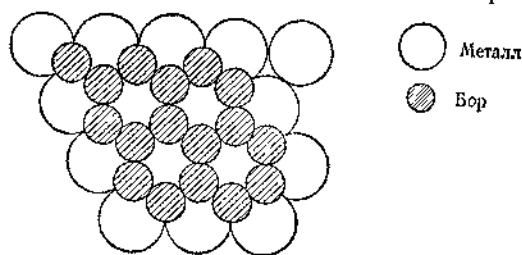


Рис. 10.1. Параллельные слои атомов металла и атомов бора в соединении MB_2 .

в тригональных призматических или квадратных антипризматических пустотах между слоями, состоящими из атомов металла. В других боридов атомы металла располагаются в приблизительно плотноупакованной структуре, а атомы бора находятся в тригональных призматических промежутках.

2. Бориды с простыми или двойными цепями атомов бора. Когда возрастает относительное число атомов бора, то возникает возможность для появления связей бор—бор. В V_3B_2 существуют пары атомов бора. В одной модификации Ni_4B_3 две трети атомов бора образуют бесконечные зигзагообразные цепи, в то время как одна треть изолирована от других атомов бора; в других модификациях все атомы бора являются членами цепи. Все соединения MB имеют структуру с простыми цепями из атомов бора, тогда как во многих боридов состава M_3B_4 имеются двойные цепи.

3. Бориды с двумерными сетками. Общая формула этих соединений MB_2 и M_2B_3 , среди них некоторые бориды с высокой электропроводностью, наиболее твердые и с самыми высокими температурами плавления из всех известных боридов. Кристаллические структуры соединений MB_2 необычайно просты, причем они состоят из чередующихся слоев плотноупакованных атомов металла и слоев атомов бора, как это показано на рис. 10.1.

4. Бориды с трехмерными сетками атомов бора. Основные типы таких боридов имеют формулу MB_4 , MB_6 и MB_{12} . Что же касается деталей структуры, соединения MB_4 могут принадлежать к нескольким типам. ThB_4 и CeB_4 имеют довольно открытые сетки атомов бора, глубоко проникающие в сетки атомов металла. Возможно, что до двадцати других соединений MB_4 имеют ту же

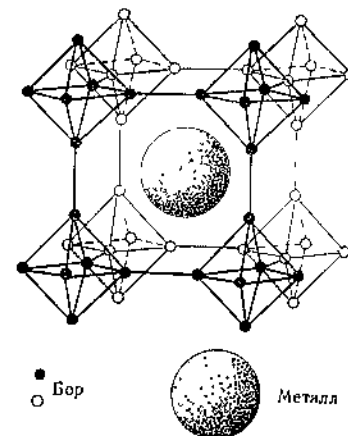
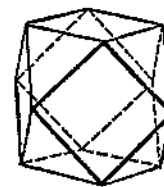


Рис. 10.2. Расположение атомов в большинстве соединений MB_6 .

структуру. Строение MB_6 можно довольно легко представить себе при помощи рис. 10.2, именно как структуру типа CsCl с октаэдрами B_6 вместо ионов Cl^- . Однако октаэдры B_6 тесно соединены вдоль ребер куба так, что атомы бора составляют трехмерную сетку (каркас). Соединения MB_{12} также имеют кубические структуры, содержащие атомы М и кубо-октаэдры B_{12} (10.III), упакованные так, как шары в решетке NaCl. Кроме того, полиэдры B_{12} тесно соединены между собой.



10.III

Нитрид бора, который можно получить взаимодействием бора с аммиаком при температуре белого каления, представляет собой белое вещество со слоистой структурой, очень похожей на структуру графита (стр. 125). Структурные единицы, вместо описанных для

графита гексагональных углеродных колец, содержат чередующиеся атомы В и N на расстоянии 1,45 Å с углами 120° (sp^2 у В). Расстояние между слоями равно 3,34 Å. Аналогия группировок С—С и В—N, которая более подробно будет обсуждаться в дальнейшем, подтверждается превращением графитоподобного BN при высокой температуре и давлении в кубическую форму с алмазоподобной структурой. Эта форма имеет чрезвычайно высокую твердость и плавится алмаз. Нитрид устойчив на воздухе, но медленно гидролизуется водой.

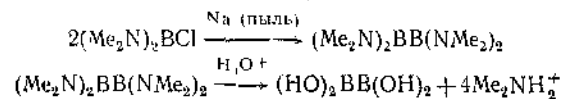
10.6. Оксо-соединения бора

Очень важны соединения бора с кислородом; за исключением родства к фтору, бор, по-видимому, обладает самым большим родством к кислороду. В природе бор всегда встречается в окисленном состоянии, главным образом в виде боратов, а большинство соединений бора при горении и гидролизе превращаются в окись, борную кислоту или бораты.

В основе структур оксо-соединений бора лежат либо плоские структурные единицы BO_3 с углами 120° , либо, менее часто встречающиеся, тетраэдрические структурные единицы BO_4 .

Окислы бора. Важнейший оксид бора B_2O_3 получают плавлением борной кислоты. Он образует стекло и является наиболее трудно кристаллизующимся веществом. Самым важным химическим свойством окиси является ее кислотность. С водой она дает борную кислоту и легко растворяет многие окислы металлов, причем при сплавлении с ними дает боратные стекла. В стекловидной B_2O_3 существует сетка из беспорядочно ориентированных групп BO_3 , причем каждый атом кислорода связан с двумя атомами бора. Кристалл имеет совершенно другую структуру. В нем имеются тетраэдры BO_4 , две конфигурации которых образуют два типа связанных между собой спиральных цепей, три В—О-связи эквивалентны, однако четвертая немного длиннее. То, что B_2O_3 трудно поддается кристаллизации, объясняется, вероятно, трудностью перехода одной трехмерной сетки в другую.

Кроме того, бор образует хорошо установленную низшую окись $(BO)_x$. Структура твердого соединения неизвестна, но, по-видимому, она имеет связи В—В и В—О—В. При температуре 1300—1500° она испаряется с образованием молекул B_2O_2 . Этот оксид получают нагреванием $B_2(OH)_4$ при 250° и давлении 0,5 мм. $B_2(OH)_4$ получают с хорошим выходом следующим образом:



Кроме того, $B_2(OH)_4$ получают с количественным выходом при взаимодействии воды с $(RO)_2BB(OR)_2$ ($R=C_2H_5$ или *изо*- C_3H_7). При 200° $(BO)_x$ реагирует с BCl_3 и дает B_2Cl_4 . Поскольку точно известно, что B_2Cl_4 имеет структуру Cl_2BBCl_2 (стр. 96), а гидролизуемое вещество в действительности с определенностью имеет В—В-связи, то очень вероятно, что промежуточные соединения $B_2(OH)_4$ и $(BO)_x$ также имеют В—В-связи.

Борная кислота. Кислота $B(OH)_3$ и ее соли образуются при гидролизе галогенидов, гидридов бора и т. д.; кислота образует белые иглоподобные кристаллы, в которых существуют структурные единицы $B(OH)_3$, связанные между собой водородными связями с образованием слоев почти гексагональной симметрии (см. стр. 28).

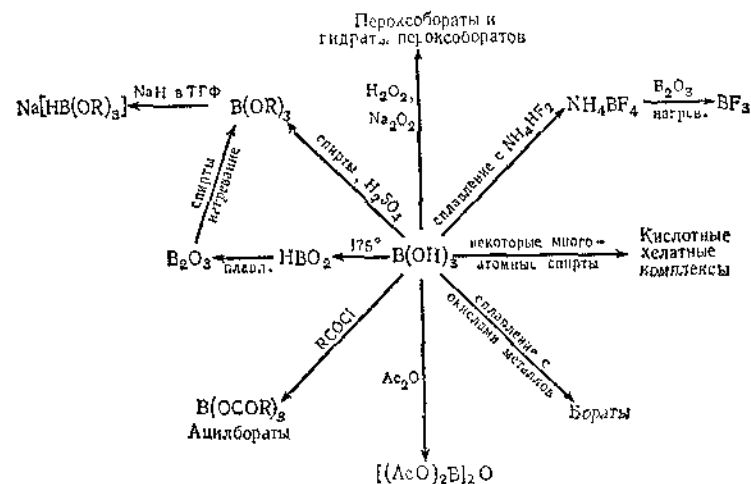
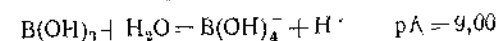


Рис. 10.3. Некоторые реакции с участием борной кислоты.

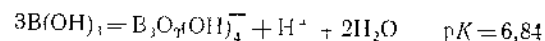
Одно время полагали, что атомы водорода находятся на середине расстояния между атомами кислорода, но недавно опубликованная работа показала, что атомы водорода расположены несимметрично. Слои в кристалле удалены на 3,18 Å, что является причиной резко выраженного расщепления под действием щелочей.

Некоторые реакции с участием борной кислоты приведены на рис. 10.3.

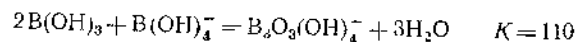
Борная кислота умеренно растворима в воде с большой отрицательной теплотой растворения, так что растворимость заметно увеличивается с температурой. $B(OH)_3$ очень слабая и исключительно одноосновная кислота, которая действует не как донор протонов, а как кислота Льюиса, присоединяя OH^- -ионы:



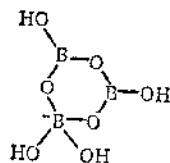
При концентрации $\leq 0,025$ М в растворе присутствуют только одноядерные частицы $B(OH)_3$ и $B(OH)_4^-$; однако при повышенных концентрациях кислотность возрастает и результат измерений значений рН свидетельствует об образовании полимерных частиц, подобно следующему превращению:



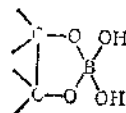
Есть убедительные данные о том, что полимеры существуют в смешанных растворах борной кислоты и боратов:



Вероятно, присутствуют и некоторые другие полимеры подобного типа, но преобладающим, по-видимому, является циклический полимер 10.IV.



10.IV



10.V

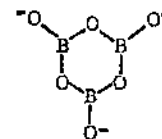
Кольца такого вида были установлены в кристаллических боратах, подобных $Cs_2O \cdot 2B_2O_3$. В растворе быстро устанавливается равновесие, как показано, например, быстрым обменом между борной кислотой с меченым ^{18}O и боратами.

Силу борной кислоты можно значительно увеличить добавлением к раствору полигидроксильных соединений. Для аналитических целей используют глицерин и маннит, после чего борную кислоту оттитровывают сильным основанием. Этот эффект обуславливается образованием комплексов типа 10.V и других. При образовании таких комплексов решающим являются пространственные факторы. Поэтому 1,2- и 1,3-диолы активны только в *цис*-форме, как, например, *цис*-циклопентан-1,2-диол, а из диоксibenзолов реагирует только пирокатехин. Способность диола влиять на кислотность борной кислоты используют как критерий для выяснения конфигурации в тех случаях, когда возможно образование *цис-транс*-изомеров.

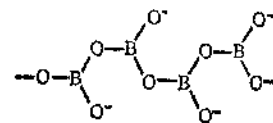
Бораты. Многие бораты встречаются в природе, обычно в гидратированной форме. Безводные бораты можно получить сплавлением борной кислоты с окислами металлов, а гидратированные бораты кристаллизуются из водных растворов. Стехиометрический состав боратов, например $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, CaB_2O_4 и $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$, почти не дает представления о структуре анионов,

которые являются циклическими или линейными полимерами, образованными связыванием частиц BO_3 и BO_4 или обоими вместе с обобщением атомов кислорода. Основные принципы определения этих структур аналогичны принципам установления структур силикатов, на которые похожи бораты как по своему строению, так и часто по физическим свойствам (в частности, образованием стекол). Интересно отметить, что в противоположность борат-ионам карбонат-ион, внешне весьма близкий по структуре, не образует полимерных частиц, это, вероятно, объясняется образованием прочных $\pi-C-O$ -связей.

Примеры комплексных безводных анионов боратов иллюстрируются циклическим анионом 10.VI в $K_3B_3O_6$ и анионом бесконечной цепи 10.VII в CaB_2O_4 .



10.VI



10.VII

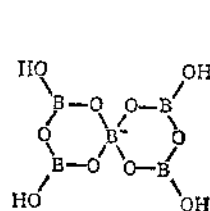
Гидратированные бораты содержат в кристалле полианионы, но не все известные полианионы существуют как таковые в растворе; по-видимому, устойчивы только те полианионы, которые содержат одну или больше групп BO_4 . Структуры анионов лучше всего коррелируются при следующих предположениях:

1. Имеются как тригональная BO_3^- , так и тетраэдрическая BO_4^- группы, причем отношение числа групп BO_4^- к общему числу атомов В равно отношению заряда аниона к общему числу атомов бора. Так, $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ имеет одну BO_4^- -группу и четыре BO_3^- -группы, тогда как $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$ имеет четыре BO_4^- -и две BO_3^- -группы.

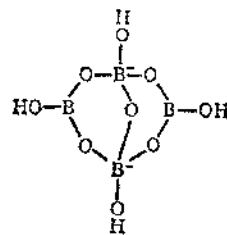
2. Основная структура представляет собой шестиатомное кольцо, устойчивость которого зависит от наличия одной или двух BO_4^- -групп. Анионы, подобные метабора-аниону $B_3O_3^{2-}$ или триметаборной кислоте $B_3O_3(OH)_3$, в которых нет BO_4^- -групп, быстро гидратируются и теряют первоначальную структуру. Тот факт, что некоторые комплексные бораты можно осадить или перекристаллизовать из раствора, еще не позволяет предположить, что такие ионы существуют в растворе, поскольку во время перекристаллизации другие, менее сложные, анионы могут легко рекомбинировать. Ядерный резонанс на ядрах ^{11}B и другие данные доказывают, что в различных гидратированных кристаллических боратах присутствуют как BO_3^- , так и BO_4^- -группы.

3. Другие дискретные и ценные полимерные анионы можно получить связыванием двух или более колец (в некоторых случаях с дегидратацией) при участии тетраэдрических атомов бора (ср. ниже метабораты)

К числу некоторых известных структур принадлежат, например, $\text{KB}_6\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10.VIII) и бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (10.IX)

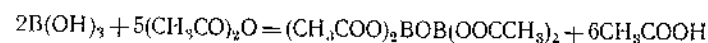


10.VIII



10.IX

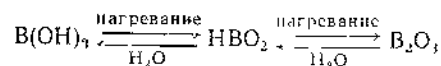
Простое участие одного атома кислорода в двух BO_2 -группах может давать анион $[\text{O}_2\text{BOBO}_2]^{1-}$, удалось показать, что такой, так называемый пироборатный анион существует в $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Кроме того, соединение, называемое ацетатом бора, которое получают по реакции



имеет структуру, подобную пироборату. Фосфат бора BPO_4 , получаемый взаимодействием борной и фосфорной кислот, имеет тетраэдрически координированный атом бора с $\text{B}-\text{O}-\text{P}$ -связями

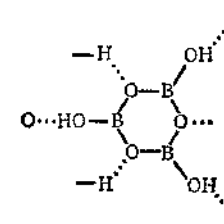
Обработка боратов перекисью водорода или борной кислоты перекисью натрия приводит к веществам состава $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые широко используют при приготовлении моющих порошков, вследствие того что они образуют H_2O_2 в растворе. Было найдено, что кристаллическая структура этих боратов содержит $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ -анион с двумя перекисными группами, связывающими мостиками тетраэдрические атомы бора. Методом ЭПР было показано наличие свободных радикалов в перекисных боратах, но природа их еще не ясна.

Метабораты. При нагревании борная кислота теряет воду ступенчато



Метаборная кислота HBO_2 известна в трех модификациях, которые образуются в зависимости от условий реакции; метаборат-анионы, по крайней мере двух типов, существуют в кристаллах. Орторомбическая кислота HBO_2 -I имеет циклические трехмерные структур-

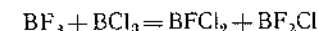
ные единицы (10.X), которые связываются между собой водородными связями; моноклинная кислота-II содержит цепи как с трех-, так и с четырехкоординированными атомами бора



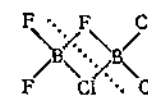
10.X

10.7. Трехгалогенные соединения бора

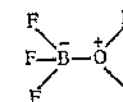
Соединения типа BX_3 известны для всех галогенов. Смешивание любых двух галогенных соединений BF_3 , BCl_3 , BBr_3 при комнатной температуре довольно быстро приводит к перераспределению атомов галогенов, и получается почти в статистической пропорции смесь исходных чистых галогенных соединений со смешанными галогенными соединениями. Так, например, наблюдается равновесие



Изучением смеси трех галогенидов методами ЯМР было установлено образование соединений BFCIBr и BCIBrI . Существуют некоторые данные о том, что реакции перераспределения протекают через временное промежуточное образование димеров 10.XI, хотя концентрация димеров в любых простых или смешанных системах галогенидов должна быть чрезвычайно низкой. Тем не менее изолировать какие-либо смешанные галогенные соединения не удалось.



10.XI



10.XII

На рис. 10.4 приведены некоторые реакции с участием галогенных соединений.

Наиболее важным из всех галогенных соединений является трифторид бора. Этот едкий, бесцветный газ (т. кип. -101°) получают нагреванием B_2O_3 с NH_4BF_4 или с CaF_2 и конц. H_2SO_4 .

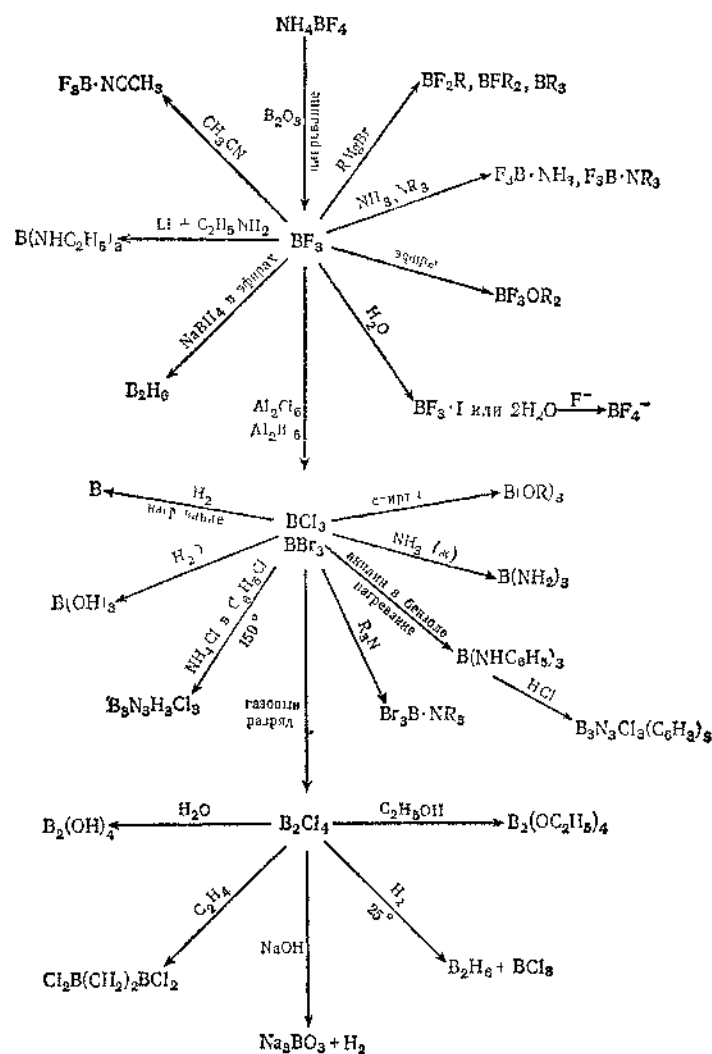
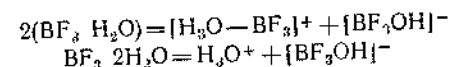


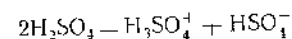
Рис. 10.4. Некоторые реакции с участием галогенидов бора.

BF_3 реагирует с водой и образует два «гидрата» $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые плавятся соответственно при $10,18$ и $6,36^\circ$. Методами ядерного резонанса было показано, что в твердом состоянии они не ионизированы. Для моногидрата можно предположить, что он имеет структуру обычного нормального аддукта —

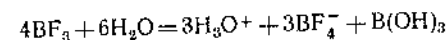
продукта присоединения (10.XII). Такие частицы, очевидно, имеются и в твердом дигидрате, но способ удерживания второй молекулы воды до сих пор не известен. Оба эти гидрата частично диссоциируют в собственных расплавах на ионы, вероятно, следующим образом:



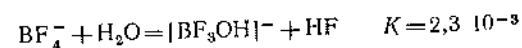
Выше приблизительно 20° они полностью разрушаются с выделением BF_3 . Диссоциация моногидрата похожа на аутопротолиз чистой H_2SO_4 , т. е.



Если относительно небольшие количества BF_3 пропускать в воду, то получается раствор борофтористоводородной кислоты, не выделенной в чистом виде.



Наблюдается также и частичный гидролиз тетрафтороборат-иона, который приводит к образованию HF и гидроксофтороборат-иона

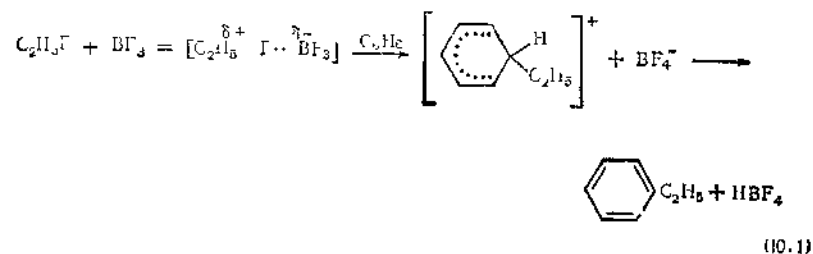


Известно, что трехфтористый бор является одним из самых активных акцепторов, т. е. сильнейшей кислотой Льюиса; он легко соединяется с водой, эфирами, спиртами, аминами, фосфинами и т. д., образуя продукты присоединения. BF_3 обычно доступен в виде его эфирата, а именно $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OBF}_3$. Вследствие большой акцепторной способности в качестве кислоты Льюиса и большой сопрягаемости гидролизу по сравнению с BCl_3 и BBr_3 трехфтористый бор широко используют в качестве катализатора различных органических реакций типа:

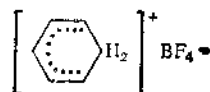
- простые эфиры или спирты + кислоты → сложные эфиры + H_2O или ROH ;
- спирты + бензол → алкилбензолы + H_2O ;
- полимеризация олефинов и оксидов олефинов;
- ацилирование и алкилирование по типу реакции Фриделя — Крафта.

В двух первых случаях эффективность BF_3 должна зависеть от его способности образовывать аддукт с одним или обоими реагентами, понижая тем самым энергию активации, определяющей скорость ступени, в которой при разрыве $\text{C}-\text{O}$ -связей элиминируются H_2O или ROH . В настоящее время, однако, не известны ни точный механизм этих реакций, ни механизм реакций полимеризации олефинов и оксидов олефинов.

В случае реакций, подобных реакции Фриделя — Крафтса, выделение при низких температурах определенных промежуточных соединений обеспечивает четкое представление о функции BF_3 . Поэтому этилирование бензола фтористым этилом протекает по уравнению (10.1). При низких температурах можно выделить и продукт реакции бензола с HI и BI_3 (10.XIII).

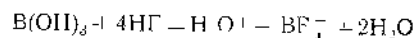


На самом деле видно, что BF_3 не является «катализатором», но должен присутствовать в стехиометрических количествах, поскольку он расходуется в процессе связывания ИГ в HBF_4 .



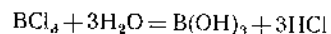
10.XIII

Твердые соли борафтористоводородной кислоты легко выделяются, причем соли NH_4^+ и многих металлов (типа щелочных и щелочноземельных) выпускаются промышленностью. Фтороборат аммония можно получить сухим путем при сплавлении NH_4HF_2 с B_2O_3 . $\text{B}(\text{OH})_3$ также легко растворяется в HF и образует растворы фтороборной кислоты



Фтороборная кислота является сильной кислотой. Ион фторобората имеет тетраэдрическую структуру, причем по кристаллической структуре и растворимости фторобораты весьма напоминают соответствующие перхлораты.

Трихлорид бора при комнатной температуре и небольшом давлении представляет собой жидкость (т. кип. $12,5^\circ$), а бромид кипит при 90° . Оба галогенида дымят во влажном воздухе и полностью гидролизуются.

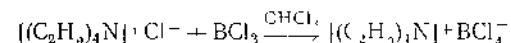


Трихлорид и трибромид бора получают непосредственным взаимодействием элементов в свободном виде при повышенной температуре.

Быстрый гидролиз показывает, что BCl_3 и BBr_3 являются более сильными кислотами Льюиса, чем BF_3 . И действительно, молярные теплоты растворения трехгалогенных соединений в нитробензоле и теплоты реакций с пиридином в нитробензоле показывают, что при этих условиях электроакцепторная сила уменьшается в порядке $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$.

Иодид бора — белое твердое вещество (т. пл. 43°). Он взаимодействует с водой со взрывом. Иодид получают действием иода на NaBH_4 или HI на BCl_3 при температуре красного каления.

Тетрахлоробораты получают добавлением BCl_3 к хлоридам щелочных металлов при высоком давлении (холодным растиранием) и комнатной температуре или реакцией



Устойчивость этих солей и соответствующих тетрабромоборатов и тетраиодоборатов возрастает с увеличением размера катионов. В случае одного и того же катиона существует следующий порядок стабильности: $\text{MBCl}_4 > \text{MBBr}_4 > \text{MBI}_4$, причем тетраиодобораты встречаются только с самыми большими катионами. Известны также и смешанные ионы типа BF_3Cl^- .

Описана реакция BCl_3 с безводной HClO_4 при -78° , приводящая к $\text{BCl}_2(\text{ClO}_4)$, $\text{BCl}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{B}(\text{ClO}_4)_3$, причем выход продукта зависит от мольного отношения реагентов [1]. В литературе до сих пор отсутствует какая-либо информация о строении или другие данные о том, как связаны перхлоратные группы с атомами бора.

10.8. Название галогениды бора

Тетрахлоридбор B_2Cl_4 получают пропусканием электрического разряда между ртутными электродами в парах BCl_3 или, лучше, реакцией $(\text{BO})_x$ с BCl_3 . B_2Cl_4 представляет собой бесцветную жидкость, которая воспламеняется на воздухе и разрушается около 0° , образуя B_4Cl_4 , B_8Cl_8 и, кроме того, красное парамагнитное твердое вещество неизвестной структуры, которое, вероятно, имеет состав $\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}$, и твердое вещество темно-фиолетового цвета и приблизительно состава $(\text{BCl}_{0,9-1,1})_x$.

Рентгенографическим изучением твердого B_2Cl_4 показано, что его молекула имеет плоскую структуру, приведенную на рис. 10.5, а. В противоположность этому спектроскопическое изучение пара свидетельствует, что молекула не плоская, а изучение методами дифракции электронов [2] показало, что в молекуле пара одна группа лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости другой группы.

B_3F_4 представляет собой газ, который может затвердеть при -56° . Он бурно реагирует с кислородом и окислами металлов [3].

Структура молекулы в кристалле аналогична структуре B_2Cl_4 , поэтому считают, что молекула B_2F_4 плоская. Углы $F-B-F$ равны $120 \pm 2,5^\circ$, расстояние $B-F$ $1,32 \pm 0,03$ А, а расстояние $B-B$ $1,67 \pm 0,05$ А. Вследствие ошибок в определении расстояния $B-B$ в обеих молекулах нельзя точно сказать, что это расстояние в B_2F_4 значительно короче, чем в B_2Cl_4 . Если это действительно так, то причина такого явления неизвестна.

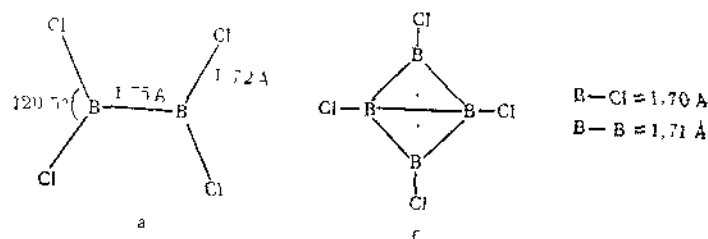


Рис. 10.5 Структуры B_2Cl_4 (а) и B_4Cl_4 (б)

Тетрахлоротетрабор B_4Cl_4 представляет собой бледно-желтое, довольно летучее твердое вещество. Он имеет структуру нового типа (рис. 10.5, б). Четыре атома бора располагаются в вершинах тетраэдра, а оси $B-Cl$ совпадают с осями тетраэдра. Эта молекула

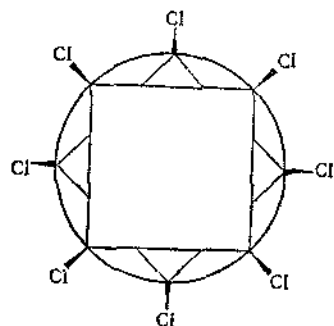


Рис. 10.6 Идеализированная структура B_6Cl_6 .

является примером электронодефицитной молекулы. Для всех $B-B$ связей характерен недостаток электронов, а $B-Cl$ -связи являются двухэлектронными. Полагают, что $B-Cl$ -связи являются обычными связями, осуществляемыми электронными парами, в то время как каркас (скелет) тетраэдрического бора удерживается вместе многоцентровыми связями (см. стр. 101—105).

Было показано, что соединение, которому в литературе приписывали состав $(BCl_{0,9-1,1})_x$, на самом деле представляет собой B_8Cl_8 .

Атомы бора находятся в вершинах искаженной квадратной антипризмы, причем каждый атом бора связан только с одним атомом хлора (рис. 10.6). Вследствие искажения двенадцать расстояний $B-B$ равны $1,78-1,85$ А, тогда как четыре других равны $2,07$ А.

10.9. Гидриды бора и родственные им соединения

В серии интересных статей, опубликованных за период 1912—1936 гг., Альфред Шток с сотрудниками сообщил о получении и охарактеризовал химические свойства следующих гидридов бора: B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} и $B_{10}H_{14}$. За исключением диборана B_2H_6 , который был получен термическим разложением высших боранов, Шток синтезировал эти гидриды действием кислоты на борид магния MgB_2 , причем он получал этим методом смесь летучих и реакционноспособных соединений, чувствительных к воздуху (некоторые из них самопроизвольно воспламеняются). Для хранения соединений с такими свойствами Шток использовал стеклянную вакуумную систему и разработал методику работы в ней. Совсем недавно были получены и охарактеризованы еще некоторые бораны: B_8H_{12} [4], B_8H_{12} [5], B_8H_{18} [5a], B_9H_{15} , $B_{10}H_{16}$, $B_{18}H_{22}$, *изо*- $B_{18}H_{22}$ и $B_{20}H_{18}$ [6]. В табл. 10.1 приведены важнейшие гидриды бора и некоторые их характерные свойства.

В настоящее время для получения гидридов бора редко пользуются методом Штока. Исходным веществом для получения высших боранов сейчас служит диборан. Все гидриды бора при $100-250^\circ$ участвуют в сложных реакциях, которые напоминают процессы крекинга и риформинга углеводородных систем, за исключением того, что они протекают при более низких температурах и в отсутствие катализаторов. Полагают, что важным промежуточным соединением в этих реакциях является BH_3 . Рис. 10.7 иллюстрирует общий характер этих процессов.

Для получения некоторых боранов используют специфические препаративные методики. B_6H_{10} пока получается лучше всего гидролизом бориды магния [7], хотя известны и другие методы. B_9H_{15} получают нагреванием B_5H_{11} в присутствии твердого уротропина (гексаметилен тетрамина), а $B_{10}H_{16}$ пропусканием смеси B_5H_9 и H_2 сквозь тлеющий разряд. $B_{18}H_{22}$ и *изо*- $B_{18}H_{22}$ являются соответственно главным и второстепенным (побочным) продуктами частичного гидролиза эфирного раствора сопряженной кислоты $B_{20}H_{18}$. $B_{20}H_{16}$ — единственный гидрид бора с числом атомов водорода меньшим, чем число атомов бора, был получен двумя методами: пропусканием $B_{10}H_{14}$ вместе с H_2 через разряд переменного тока напряжением 1700 в и пиролизом $B_{10}H_{14}$ при 350° и давлении

Таблица 10.1

Формула	П	пл	т	пл	т	кп	с	Отн. вязк.	Термическая устойчивость	Реакция с водой
B_2H_6	Диборан	-165,6	-92,5	Самостоятельно воспламеняется	Устойчив	Устойчив при 25°	Довольно устойчив при 25°	Мгновенный гидролиз		
B_4H_{10}	Тетраборан	-120	18	В том виде, в котором находится	Устойчив	Устойчив при 25°	Разрушается до элементарного бора при 25°	Гидролиз за 24 час		
B_5H_9	Пентаборан 9	-46,6	48	Самостоятельно воспламеняется	Устойчив	Устойчив при 25°	При 150° частично разрушается	Гидролизует только при нагревании		
B_5H_{11}	Пентаборан 11	-123	63	Самостоятельно воспламеняется	Устойчив	Устойчив при 25°	Очень быстро разрушается при 25°	Легкий гидролиз		
B_6H_{10}	Гексаборан 10	-62,3	а	Устойчив	Устойчив	Устойчив при 25°	Медленно разрушается при 25°	Гидролизует только при нагревании		
B_6H_{12}	Гексаборан 12	-82,3	80—90	Устойчив	Устойчив	Устойчив при 25°	Быстро разрушается в жидком состоянии	Гидролизует только при нагревании		
B_8H_{12}	Октаборан 12	-20	а	Устойчив	Устойчив	Устойчив при 150°	Разрушается выше -20°	Кислота способна отдалить основную только один протон		
B_8H_{18}	Октаборан 18	а	а	Устойчив	Устойчив	Устойчив при 150°	Разрушается выше -20°	Обратимо дает $B_6H_{10}(OH)_2^{2-}$ и $2H^+$		
B_9H_{15}	Декаборан 15	26	а	Устойчив	Устойчив	Устойчив при 150°	Разрушается выше -20°	Кислота способна отдалить основную только один протон		
$B_{10}H_{14}$	Декаборан 14	99,7	а	Устойчив	Устойчив	Устойчив при 150°	Разрушается выше -20°	Обратимо дает $B_6H_{10}(OH)_2^{2-}$ и $2H^+$		
$B_{10}H_{16}$	Декаборан 16	а	а	Устойчив	Устойчив	Устойчив при 150°	Разрушается выше -20°	Обратимо дает $B_6H_{10}(OH)_2^{2-}$ и $2H^+$		
$B_{10}H_{22}$	Декаборан 22	а	а	Устойчив	Устойчив	Устойчив при 150°	Разрушается выше -20°	Обратимо дает $B_6H_{10}(OH)_2^{2-}$ и $2H^+$		
$изоборан B_{10}H_{16}$	Декаборан 16	196—199	а	Устойчив	Устойчив	Устойчив при 150°	Разрушается выше -20°	Обратимо дает $B_6H_{10}(OH)_2^{2-}$ и $2H^+$		

а Неизвестно

б Также известен и устойчивый изо B_2H_4

в Нет общего названия

1 мл $рт\ ст$ в присутствии $CH_3NH_2(CH_3)_2$ в качестве катализатора

Диборан B_2H_6 вызывает особый интерес вследствие того, что он является исходным веществом для получения многих других гидридов бора, а также и по ряду других соображений. Его можно получить с количественным выходом реакции гидридов металлов с

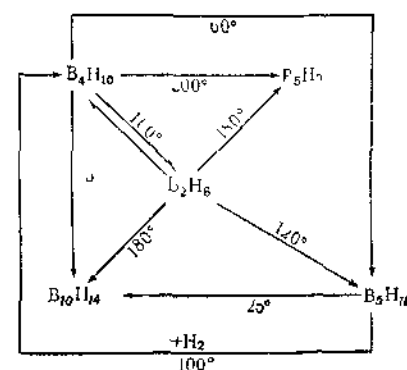
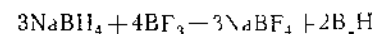
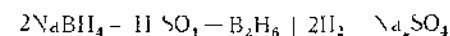


Рис 10.7 Взаимопревращения боранов

трехфтористым бором, причем наиболее удобным методом синтеза является прибавление по каплям эфира трехфтористого бора к раствору борогидрида натрия в диглиме

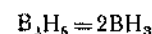


Кроме того, его можно получить также и другим путем



или взаимодействием BCl_3 с водородом над $Si-Al$ -катализатором при 450° , а также непосредственно из B_2O_3 — гидрированием окиси в присутствии Al и $AlCl_3$ — реакции в которой промежуточным продуктом, вероятно, является хлорид алюминия [8]. В присутствии аминов прямой реакцией можно получить амины боранов и боразины (см. ниже). Эти прямые методы синтеза являются наиболее важными открытиями. Некоторые характерные реакции диборана приведены на рис. 10.8

Боран (или борин) BH_3 нельзя выделить непосредственно, но он был обнаружен физическими методами [9] и его считают промежуточным соединением. Хорошо известны некоторые аддукты BH_3 , например H_3BCO , $H_3BN(CH_3)_3$ и H_3BPF_6 . Термодинамические характеристики процесса



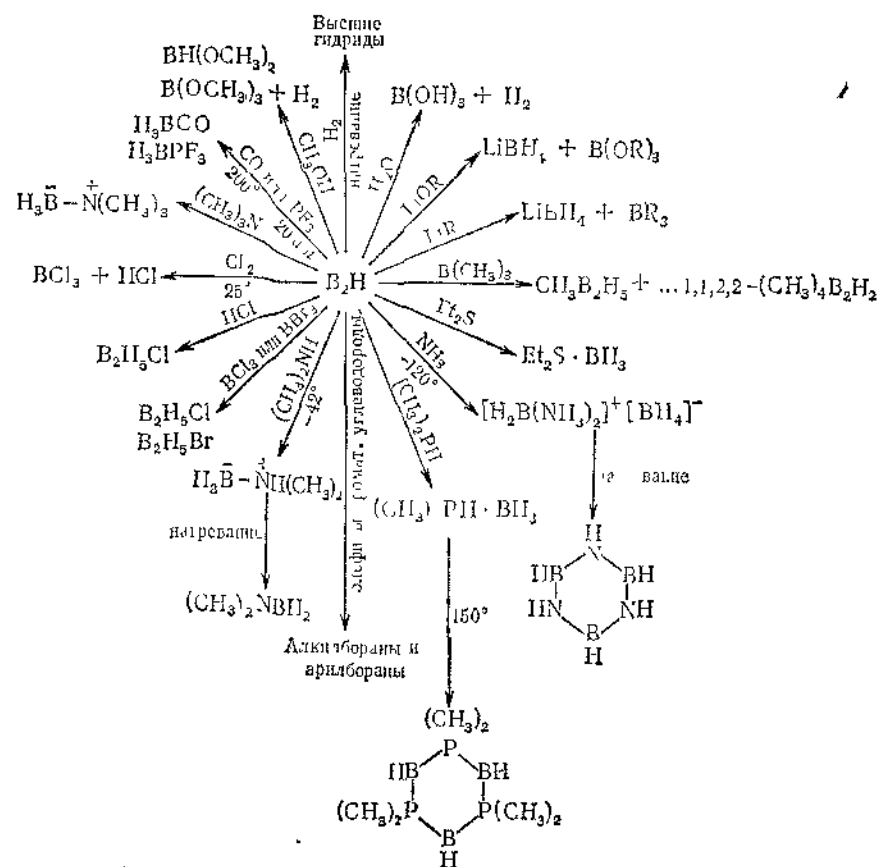


Рис. 10.8 Некоторые реакции с участием диборана

определены косвенными методами [10а] и составляют $K_p \approx 10^{-5}$ атм при 25° и $\Delta H = 32-38$ ккал/моль. Также была рассчитана и энергия диссоциации связи B_2H_6 , равная $37,1 \pm 4$ ккал/моль [10б].

10.10. Конфигурация и связи в боранах

Необычную стехиометрию боранов нельзя объяснить «обычными» представлениями об образовании связи. Эти соединения в действительности представляют собой один из наиболее важных классов *электронодефицитных* соединений; это, значит, что существует больше соседних пар атомов, настолько близко расположенных друг

и другу, что их можно считать связанными, чем имеется электронов, необходимых для образования двухэлектронной связи в каждой паре атомов. Прежде чем обсудить теорию валентности, необходимую в данной главе, рассмотрим молекулярные структуры некоторых гидридов.

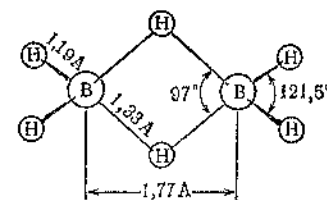


Рис. 10.9 Строение диборана.

Несмотря на то что структуры боранов долгое время были предметом споров и обсуждений, в настоящее время молекулярная структура диборана точно установлена. Как показано на рис. 10.9, диборан состоит из двух неправильных тетраэдров BH_4 , соединенных

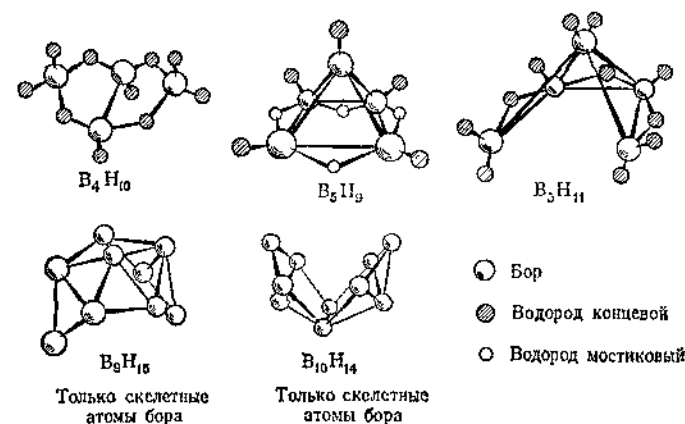


Рис. 10.10. Строение некоторых высших боранов.

по ребру. Таким образом, атомы бора и четыре *концевых* атома водорода лежат в одной плоскости, в то время как два *мостиковых* атома водорода лежат соответственно выше и ниже этой плоскости. Структуры некоторых других гидридов показаны на рис. 10.10.

Связь в боранах. Чтобы объяснить природу связи в этих соединениях, химикам пришлось расширить свою точку зрения на природу химической связи. Поэтому эти соединения наряду с определенными другими электронодефицитными соединениями сыграли

очень важную роль в развитии теории валентности. С точки зрения МО (см. стр. 101, ч. I) обычная двухэлектронная ковалентная связь между двумя атомами образуется с использованием одной орбитали каждого атома. Эти орбитали комбинируются, образуя связывающую орбиталь ψ_b , которая обеспечивает увеличение электронной плотности между двумя атомами, и разрыхляющую орбиталь ψ_a , которая имеет узловую поверхность и тем самым уменьшает электронную плотность между атомами.

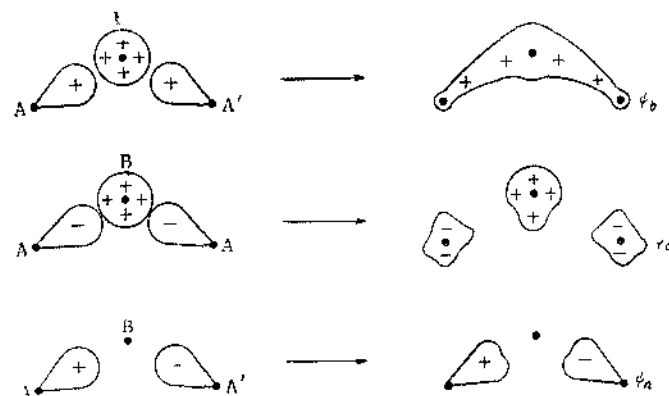


Рис. 10.11. Комбинации атомных орбиталей, дающие молекулярные орбитали.

Итак, предположим, что существуют три атома, причем каждый атом имеет свободную орбиталь. Из трех атомных орбиталей может образоваться три молекулярные орбитали, как это показано на рис. 10.11. В первой из них ψ_b три атомные орбитали сочетаются так, что дают во всей области положительное перекрывание и вследствие этого непрерывное распределение электронной плотности как вокруг, так и между ядер. Электроны на таких орбиталях проявляют связывающий эффект: они действуют так, что удерживают три ядра вместе точно так же, как электроны, заселяющие двухцентровую связывающую МО, удерживают вместе два ядра. Вторая МО, ψ_a , образуется из трех атомных орбиталей таким образом, что узловые поверхности оказываются между соседними ядрами; поэтому плотность между ними уменьшается и такая МО является разрыхляющей. Наконец, существует ψ_a -МО, образованная исключительно из орбиталей двух внешних атомов, и, поскольку они имеют крайне незначительное отрицательное перекрывание, эта МО является весьма слабой разрыхляющей МО, но ее удобно рассматривать как несвязывающую. На рис. 10.12 приведена диаграмма уровней энергии трехцентровой МО. Следует отметить, что максимума энергии связи можно достигнуть, используя только два электрона,

поскольку их достаточно, чтобы заполнить только связывающую орбиталь. Другая пара электронов должна обладать слабым влиянием, поскольку она должна заселить несвязывающую орбиталь. Действительно, если бы была такая вторая пара электронов, то эта система, вероятно, оказалась бы неустойчивой по сравнению с системой с двумя классическими двухцентровыми, двухэлектронными

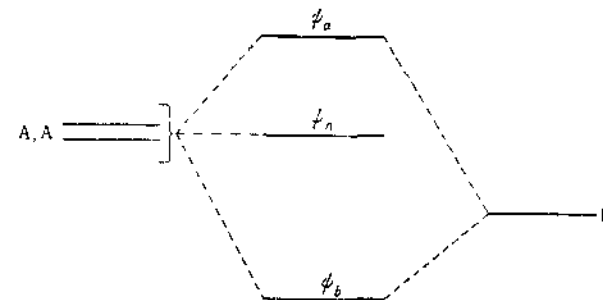
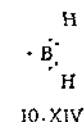


Рис. 10.12. Диаграмма уровней энергии для трехцентровых молекулярных орбиталей.

связями. Поэтому трехцентровая связь особенно соответствует случаю, когда имеются три ядра и лишь только два электрона. Рассмотрим теперь, как эта концепция поможет объяснить структуру и связывание в B_2H_6 .

В B_2H_6 имеется два фрагмента BH_2 , соединенных водородными мостиками. Начнем рассмотрение связи, предположив, что в каждом фрагменте BH_2 существуют обычные двухцентровые, двухэлектронные B—H-связи (10.XIV). При этом каждый атом бора имеет



один свободный электрон. Рассмотрим теперь расположение мостиков BHB. Атом водорода имеет один электрон и одну вакантную, а именно свою 1s-орбиталь. Каждый атом бора также будет иметь незапятанную орбиталь (более детально это будет описано позднее). На рис. 10.11 можно рассмотреть образование трехцентровой связывающей МО. Такая же трехцентровая связывающая МО будет образовываться в другой мостиковой системе BHB. Итак, имеем две трехцентровые связывающие МО. Одновременно с этим имеется четыре электрона: по одному от каждой BH_2 -группы и по одному от каждого атома водорода. Эти четыре электрона занимают две

связывающие МО, и мостиковая связывающая система становится полностью заселенной.

Теперь можно обсудить подробнее характер $s-p$ -гибридных орбиталей*, образуемых бором в мостиковых системах. Из измеренных величин углов $H-B-H$, равных 122° , можно заключить, что бор использует несколько видов $s-p$ -гибридных орбиталей. Отсюда

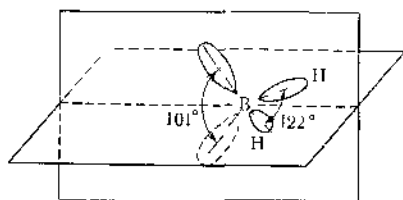


Рис. 10.13. Орбитали, используемые атомом бора в B_2H_6

можно вычислить (если предположить, что эти две гибридные орбитали направлены *точно* в сторону водородных атомов), что атом бора имеет еще две дополнительные $s-p$ -гибридные орбитали, которые должны приводить угол к величине $101 \pm 7^\circ$ (рис. 10.13). Отметим, что эти вычисленные значения углов лежат в пределах

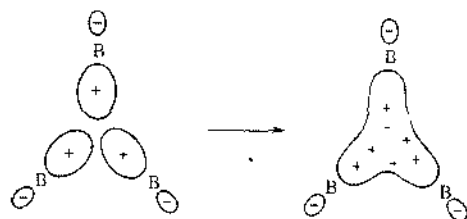


Рис. 10.14. Схема, показывающая перекрывание орбиталей с образованием замкнутых трехцентровых связей $B-B-B$.

ошибок эксперимента и вычислений для реально наблюдаемого угла H (мостиковый)— B — H (мостиковый) связи, равно $97 \pm 3^\circ$.

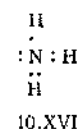
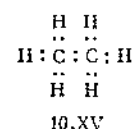
В некоторых высших боранах имеется несколько отличная трехцентровая связь, а именно связь между тремя атомами бора. Тип связи, рассмотренный выше, называется «открытой» трехцентровой связью, а указанный второй тип можно назвать «закрытой» трехцентровой связью. Рис. 10.14 служит грубой схемой ее образования.

Как двухцентровая, так и трехцентровая связи являются только простыми специфическими случаями *многоцентровых связей*, кото-

* В данном случае используем обозначение $s-p$, чтобы отличить *некоторые* гибриды, полученные из s - и p орбиталей, сохраняя обозначение sp для линейных эквивалентных гибридов, образованных равными вкладами s - и p -орбиталей. Таким образом, sp , sp^2 , sp^3 и все промежуточные схемы являются $s-p$ гибридами.

рые могут быть четырех-, пяти- и вообще n -центровыми; МО можно рассматривать как линейную комбинацию атомных орбиталей всех участвующих атомов, и их можно представить таким же образом, как было показано для описанных выше трехцентровых связей. Можно ожидать, что многоцентровые связи существуют только в электронодефицитных молекулах, т. е. там, где имеется больше незанятых атомных орбиталей, чем существует электронов, которые могли бы их заселить при образовании двухцентровых связей. Вообще там, где имеется n атомных орбиталей и m электронов, возникают следующие ситуации:

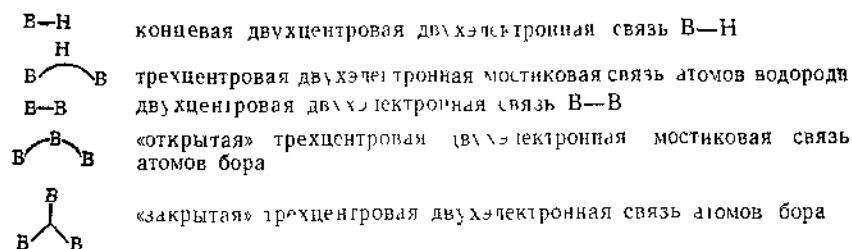
1. $m=n$, как в углеводородах. Так, в C_2H_6 имеется четырнадцать атомных орбиталей, которые сочетаются и образуют семь связывающих орбиталей. Кроме того, имеются также четырнадцать электронов, или семь пар, которые занимают эти семь связывающих орбиталей, и, следовательно, можно записать обычное изображение этана с семью двухцентровыми, двухэлектронными связями (10.XV).



2. $m > n$, как в NH_3 или H_2O . В NH_3 семь орбиталей и четыре электронные пары. Шесть орбиталей сочетаются и образуют три связывающие орбитали (и три разрыхляющие орбитали), в то время как четвертая орбиталь остается неиспользованной при связывании. Таким образом, имеются три пары связывающих электронов и одна пара «свободных» или несвязывающих электронов в соответствии с обычным изображением электронной структуры NH_3 (10.XVI).

3. $m < n$. В этих случаях, там где энергетически возможно, будут образовываться многоцентровые орбитали. Следовательно, в случае B_2H_6 можно сказать, что имеется всего четырнадцать атомных орбиталей и двенадцать электронов. Восемь орбиталей (по две от каждого атома бора и по одной из четырех концевых атомов водорода) сочетаются и образуют четыре связывающие орбитали двухцентрового типа, на которых размещаются восемь электронов. Оставшиеся шесть орбиталей сочетаются в две трехцентровые связывающие орбитали (и четыре трехцентровые несвязывающие или разрыхляющие МО), которые занимают оставшиеся четыре электрона.

Липскомбом была разработана полезная и детально продуманная, хотя по существу эмпирическая, схема для формульного выражения связи в большинстве боранов. Это «полутопологическое» описание использует следующие типы связей и их обозначения:



На рис. 10 15 показано как образуется связь в B_2H_6 и в двух гидридах бора (геометрические структуры которых приведены на

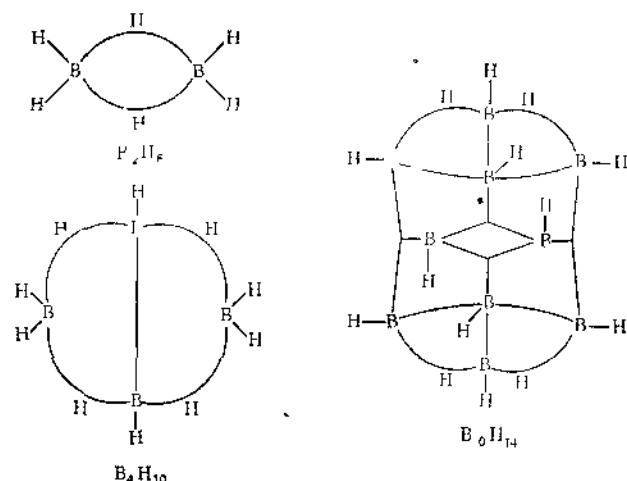


Рис. 10 15 Валентное описание гидридов бора в терминах «полутопологической» схемы Липскомба

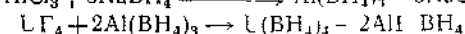
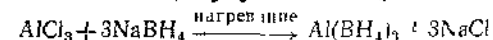
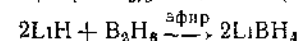
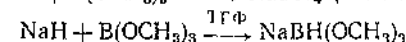
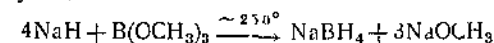
рис. 10 10) и как можно представить их с использованием обозначения Липскомба. Применение таких изображений позволяет предсказывать стабильность и структуру возможных новых боранов [11].

10.11. Соединения, тесно примыкающие к боранам

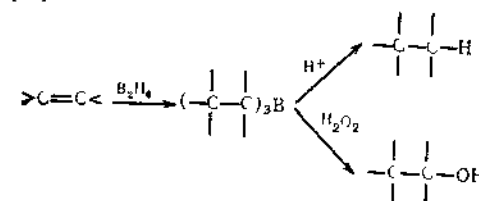
В этом разделе будут рассмотрены три класса соединений, которые тесно связаны с гидридами бора не только в эмпирическом отношении, как следует из их химических свойств, но также и тем, что они имеют качественно подобные молекулярные и электронные структуры. К этим классам принадлежат борогидридные анионы, координационные производные гидридов бора и карбораны

Анионы и эквивалентные координационные соединения. Некоторые гидридные анионы бора можно рассматривать по крайней мере формально так, будто они обязаны своим отрицательным зарядом наличию координированных гидрид-ионов H^- . Следовательно, нейтральные соединения, которые содержат донорные молекулы (амины, ацетонитрил, фосфины и т. д.) вместо H^- , должны быть похожи по структуре на анионы и во многих случаях дело обстоит именно так. Поэтому их рассматривают, хотя справедливо и обратное положение, как «эквиваленты» анионов В действительности существуют некоторые координационные соединения, для которых все же еще не известны аналогичных титридных анионов [12] (например, $\text{B}_4\text{H}_{10}^-$ и $\text{B}_6\text{H}_{14}^-$).

Самый простой и наиболее часто встречающийся гидридный анион бора — BH_4^- — борогидридный ион (см. также стр. 18). Кроме того, известен и целый ряд замещенных борогидридных ионов, например $[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]^-$. Были получены борогидриды большинства металлических элементов — щелочных металлов, Be, Mg, Al, Ga, Zr, Th, U и т. д. [13]. Типичными препаративными реакциями являются следующие:

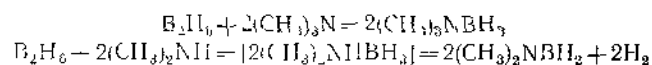


NaBH_4 является самым распространенным борогидридом щелочных металлов. Это белое кристаллическое вещество, неслучное и устойчивое в сухом воздухе. Хотя NaBH_4 нерастворим в диэтиловом эфире, он растворяется в воде, тетрагидрофуране и эфирах этиленгликоля, причем образует растворы, широко используемые в качестве восстановителей и источника гидридных ионов в синтетической химии. Обработка NaBH_4 протонными кислотами (например, HCl) или кислотами Льюиса (например, BCl_3 , AlCl_3) дает трибораны, если такую обработку проводить в присутствии oleфиновых углеводородов, то происходит так называемая реакция гидроборирования, протекающая вопреки правилу Марковникова, — реакция *цис*-гидрирования

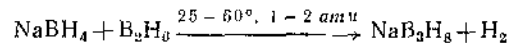


Ионные борогидриды (например, NaBH_4) содержат отдельные тетраэдрические ионы BH_4^- , причем структуры соединений MBH_4 часто подобны структуре NH_4Cl , поскольку ионы NH_4^+ и BH_4^- изoeлектронны и обладают одинаковыми размерами. В LiBH_4 тетраэдр BH_4 несколько искажен под действием притяжения маленького положительного иона Li^+ , так что водородные атомы располагаются значительно ближе к этому атому. Тенденция к искажению увеличивается с ростом отношения заряда к радиусу катиона. В $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ каждая группа BH_4 имеет два атома H, общие с атомом алюминия, и связь в группах $\text{Al}-\text{H}-\text{B}$ можно описать трехцентровой МО, аналогичной МО в диборане.

Известно много координационных производных, эквивалентных BH_4^- . Они имеют общую формулу LBH_3 , где L может быть третичным амином, фосфином, CO и т. д. Амины, содержащие связи $\text{N}-\text{H}$, вероятно, первоначально также образуют аналогичные аддукты, но они быстро теряют H_2 .



Следующий наиболее сложный борогидридный анион B_3H_8^- получается, например, взаимодействием NaH с B_4H_{10} или реакцией [14]



Другие полиэдрические анионы типа $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ и $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ получают аналогичной реакцией. В связи с прямым синтезом B_3H_8^- из B_2O_3 ,

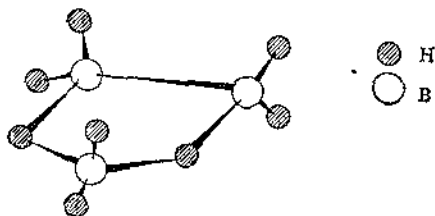
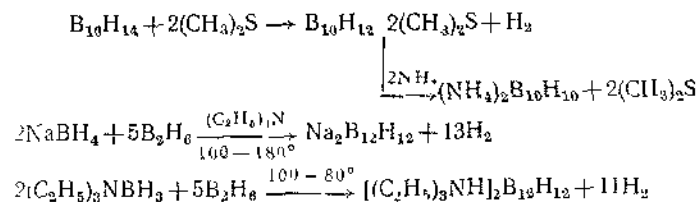


Рис. 10.16. Строение иона B_3H_8^- .

упомянутым выше, непосредственное получение этих анионов тем самым довольно упростилось. Структура B_3H_8^- показана на рис. 10.16. Эквивалентное координационное соединение $\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_3$ имеет похожую, но не совсем идентичную структуру. Известны другие эквивалентные соединения, помимо упомянутого.

Самые новые и интересные борогидридные анионы $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ лучше всего получаются с выходами 80—100% в резуль-

ате следующих реакций:



Эти анионы проявляют заметную устойчивость по отношению к кислотам, основаниям и окислителям, а их водные растворы стойки к термическому разрушению [15, 16]. Поскольку оба иона неустойчивы термодинамически, их стойкость к этим реагентам и условиям должна объясняться их кинетической инертностью. Оба аниона реагируют с F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HF , HCl и некоторыми другими галогенирующими агентами, причем образуют галогенозамещенные

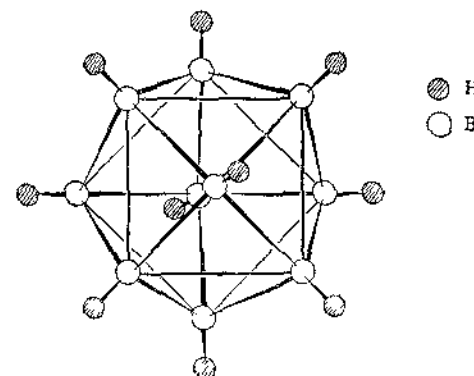


Рис. 10.17. Строение иона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$.

ионы $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{X}_n]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}\text{X}_n]^{2-}$, включая предельные случаи $[\text{B}_{10}\text{X}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$, где $\text{X}=\text{Cl}$, Br и I ; однако перфторированные соединения все же еще получены не были. Для промежуточно образующихся производных возможно существование большого числа изомеров (см. сл. разд.), и изучение их изомерии должно быть проведено в дальнейшем. Подобно ионам $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, частично и полностью галогенированные ионы очень устойчивы к действию кислот, оснований и к нагреванию. Помимо реакций галогенирования [15], были обнаружены и другие реакции замещения [16], и кажется вероятным, что эти два аниона будут иметь много производных [17].

Окисление $B_{10}H_{10}^{2-}$ и его замещенных производных типа $B_{10}H_9Smc_2^-$ ведет к сдвиганию частиц с образованием $B_{20}H_{16}L_2$, которые можно считать [18] производными известного иона $B_{20}H_{18}^{2-}$.

На рис. 10.17 приведена структура иона $B_{10}H_{10}^{2-}$. Он состоит из двух квадратных пирамид, соединенных основаниями, которые повернуты относительно друг друга на 45° . В этом ионе существуют два вида атомов бора: два вершинных и восемь экваториальных.

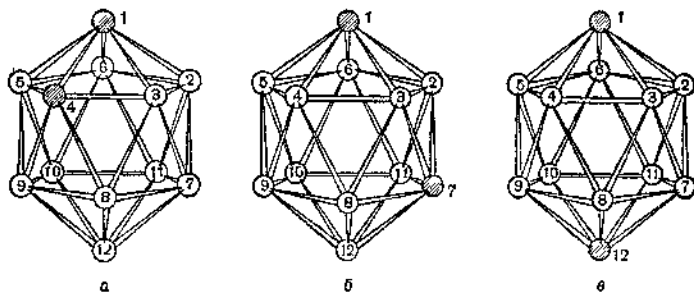


Рис. 10.18 Три изомера $[B_{12}H_{10}X_2]^{2-}$ или $[B_{12}H_2X_{10}]^{2-}$.

Эти основные икосаэдрические структуры существуют также в скелете $B_{10}C_2$ карборанов, подобных $B_{10}Cl_8H_2C_2H_2$.

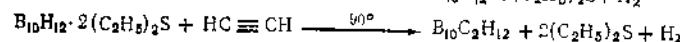
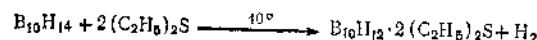
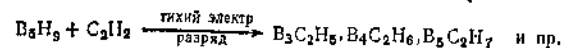
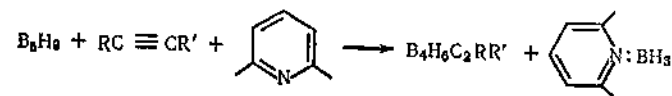
Такая структура решетки $B_{10}H_{10}^{2-}$ является причиной существования двух изомеров $B_{10}H_9X$, шести изомеров $B_{10}H_8X_2$, тринадцати $B_{10}H_7X_3$ и т. д. Возможно, некоторые пары изомеров можно взаимопревращать перегруппировкой решетки B_{10} , что не влечет за собой особого разрушения связи. Тем не менее этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ имеет вид икосаэдра, одного из правильных пифагоровых многогранников, в которых все вершины эквивалентны. С другой стороны, в частично замещенных производных $[B_{12}H_{12-n}X_n]^{2-}$ возможно существование ряда изомеров. На рис. 10.18 приведены три изомера $[B_{12}H_{10}X_2]^{2-}$ или $[B_{12}H_2X_{10}]^{2-}$.

Карбораны (бороуглероды). Карборан можно определить, по крайней мере предварительно, как полиэдрический тип молекул, содержащих атомы В и атомы С в полиэдрической решетке. Его можно вывести в основном (но не получить) из известного борогидридного аниона замещением $B-H^-$ на $C-N$ или из борогидрида замещением $B-N$ и мостикового Н на $C-N$. Эти замещения ведут к образованию изoelekтронных молекул. Так, $B_{10}C_2H_{12}$ аналогичен $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ по определению первого типа замещения, тогда как $B_4C_2H_8$ похож на B_6H_{10} в смысле второго типа замены атомов. Существование аналогов борогидридных молекул или анионов не является строгой необходимостью; так, например, $B_3C_2H_5$ не имеет аналогов ни в ряду гидридов бора B_3H_7 , ни в ряду анионов гидри-

дов бора $(B_3H_5)^{2-}$, хотя теория предполагает, что $(B_3H_5)^{2-}$ должен быть довольно устойчив.

Вообще карбораны получают реакциями ацетилена или его замещенных с гидридами бора, как показано на следующих примерах:



Две последние реакции, которые совместно описывают препаративный метод синтеза $B_{10}C_2H_{12}$, можно осуществить последовательно в том же сосуде без выделения промежуточного соединения $B_{10}H_{12} \cdot 2(C_2H_5)_2S$. Помимо $(C_2H_5)_2S$, можно использовать также и другие основания, равно как и различные замещенные ацетилены. Наиболее тщательно изученной карборановой системой [19] является $B_{10}C_2H_{12}$ (o-карборан или 1,2-дикарбакловодекаборан), включая многие его C-замещенные производные и его изомеры. Из структуры декаборана (рис. 10.10) можно ожидать, что прямым продуктом присоединения ацетилена должна быть 12-атомная клетка (каркас), имеющая по существу вид икосаэдра с атомами углерода в ортоположении один относительно другого (рис. 10.18, а). Данные ЯМР и рентгеноструктурного анализа его производных показывают, что дело обстоит именно так [20, 21]. o- $B_{10}C_2H_{12}$ — очень устойчивая молекула, причем ее фрагмент $B_{10}H_{10}C_2$ выдерживает действие кислот, щелочей и окислителей, тогда как с группами, связанными с углеродными атомами, могут быть осуществлены самые разнообразные реакции. Возможно также и прямое хлорирование $B_{10}C_2H_{12}$; продукты получаются в зависимости от степени воздействия хлора. В первую очередь замещаются водородные атомы, связанные с атомами бора, и продуктами являются $B_{10}H_8Cl_2C_2H_2$, $B_{10}H_4Cl_6C_2H_2$, $B_{10}Cl_{10}C_2H_2$ и $B_{10}Cl_{10}C_2HCl$. Наряду с ними известны также перхлоркарборан $B_{10}C_2Cl_{12}$ и перхлорнеокарбораны [22] (см. ниже).

Нагревание o- $B_{10}C_2H_{12}$ при $460-500^\circ$ в инертной атмосфере вызывает изомеризацию в соединение, называемое *неокарбораном*. По данным ЯМР [21], это соединение имеет строение *мета*- $B_{10}C_2H_{12}$ (рис. 10.18, б). Большая устойчивость *мета*-изомера была предсказана на основании расчетов методом молекулярных орбиталей [23]. Каркас *мета*-изомера $B_{10}C_2H_{12}$, как и o-изомера, обнаруживает столь же высокую устойчивость к действию кислот, оснований и окислителей; с другой стороны, для него также развита химия,

основанная на реакциях заместителей у атомов углерода. Пара-изомер (рис 10.18, в), для которого теорией МО предсказана большая устойчивость, чем для o - $B_{10}C_2H_{12}$, был получен в небольших количествах термической перегруппировкой o - $B_{10}C_2H_{12}$.

Карборан типа $B_4C_2H_8$ (2,3-дикарбогексаоран-8) наиболее известен в форме производных с двумя водородными атомами, замещенными алкильными группами [24]. Рентгеноструктурный анализ [25] показал, что структуры $B_4H_6C_2H_2$ и $B_4H_6C_2Me_2$ похожи на структуру B_6H_{10} , поэтому в метильном производном группа $CH_3-C-C-CH_3$ замещает группу $H-B-NH-BH-BH-BH$ в основной плоскости пентагональной пирамиды. Производные 2,3 дикарбогексаорана-8 $B_4C_2H_8$ получают действием ацетилен на B_5H_9 , используя в качестве катализатора 2,6-лутидин [26].

В ряду карборанов, образующихся при взаимодействии B_5H_9 и C_2H_2 в тлеющем электрическом разряде [27], довольно хорошо охарактеризованы структурно, но не химически следующие три соединения $B_5C_2H_7$ (т. пл. $-126,4$, т. кип. $-3,7$) устойчив при 25° в течение длительного времени, *симм*- $B_4C_2H_6$ (т. пл. -30 , т. кип. $22,7^\circ$) устойчив при 25° в течение по меньшей мере шести месяцев и не очень реакционноспособен, *несимм*- $B_4C_2H_6$, вероятно, неустойчив по сравнению с *симм* изомером; кроме того, известны несколько производных $B_5C_2H_7$, полученных замещением групп у углеродного атома. Расшифровку структур этих молекул производили главным образом на основе данных ЯМР. Так, $B_5C_2H_6$, по-видимому, содержит тригональный бипирамидальный каркас (скелет) с атомами С у аксиальных вершин, тогда как изомеры $B_4C_2H_6$ имеют искаженный октаэдрический каркас [28] с углеродными атомами в *транс*-положениях в *симм*- $B_4C_2H_6$ и в *цис*-положениях в *несимм*- $B_4C_2H_6$. Наконец, как по данным спектров ЯМР, так и по микроволновым спектрам [29] $B_5C_2H_7$, по-видимому, имеет пентагональный бипирамидальный каркас с атомами С в отделенных друг от друга положениях в экваториальной плоскости.

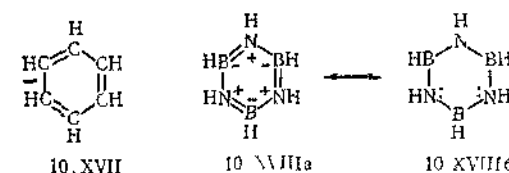
Область изучения карборанов находится в настоящее время в начальной стадии, так что большое число новых соединений и реакций будет еще открыто и изучено. Поскольку сейчас известны кремнийсодержащие карбораны [30] и существует возможность связи с другими элементами, то, действительно, область карборанов потенциально очень обширна.

10.12. Соединения бора с другими элементами

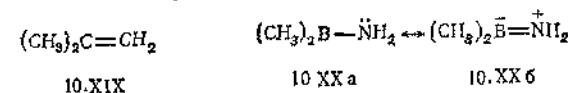
Доказано, что диборан является ценным исходным веществом для получения соединений, содержащих бор, связанный с N, As, P, O, S, C и т. д. Поскольку этот вопрос очень широк и сложен, в

этом разделе будут приведены только наиболее важные типы соединений.

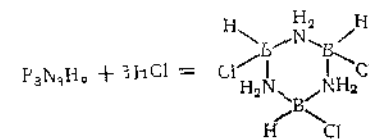
Существуют некоторые очень интересные соединения бора с элементами V группы, особенно с азотом. Особый интерес вызывают



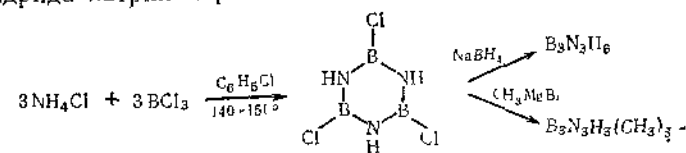
некоторые боразотные соединения, которые изотектонны и структурны углеродным соединениям. В качестве примера рассмотрим бензол (10.XVII) и боразин (10.XVIII), изобутилен (10.XIX) и B, B' -диметиламиноборин (10.XX).



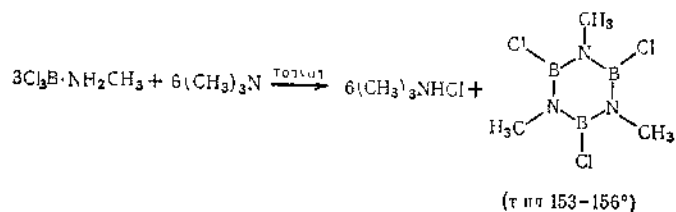
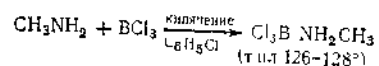
Боразин, или боразол, $B_3N_3H_6$ (т. кип. 55°) не только чрезвычайно похож на бензол по строению молекул (формулы 10.XVII и 10.XVIII), но он обладает аналогичными физическими и химическими свойствами. Однако в бензоле связи $C-C$ неполярны и ароматическое ядро не склонно к реакциям присоединения, в то же время ядро боразола вследствие своей полярности довольно реакционноспособно. Так, боразин легко присоединяет три молекулы H_2O , CH_3OH , CH_3I или HCl , причем более отрицательные группы сами присоединяются к атомам бора



Боразин медленно разрушается при стоянии и гидролизуетсся при высоких температурах до $B(OH)_3$ и NH_3 . Его можно удобно получать нагреванием хлорида аммония и BCl_3 , причем первоначальным продуктом является трихлорборазин, который затем под действием борогидрида натрия переходит в боразин

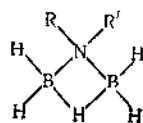


N-алкилированные боразины можно получить также исходя из галогенидов алкилалюминия:

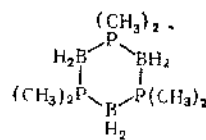


Боразин и замещенные боразины можно получить также, обрабатывая борогидрид натрия хлоридом аммония и хлоридом алкилалюминия в диметилловом эфире триэтиленгликоля. Связи B—Cl часто можно последовательно алкилировать реактивами Гриньяра.

При подходящих условиях диборан и аммиак реагируют между собой и образуют так называемый диаммоний диборана, который, как было показано, представляет собой $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{BH}_4]^-$. Последний при нагревании образует боразин. При нагревании смеси аммиака и диборана можно получить соединение $\text{B}_2\text{H}_7\text{N}$ или $\text{B}_2\text{H}_3\text{NPI}_2$, а при использовании моно- и дизамещенных (но не тризамещенных) аминов можно получить аналогичные соединения типа $\text{B}_2\text{H}_5(\text{CH}_3\text{NH})$, $\text{B}_2\text{H}_5(\text{CH}_3\text{NSiH}_3)$ и т. д. Показано, что эти соединения, называемые аминодиборанами, обладают структурой, представленной формулой 10.XXI



10.XXI



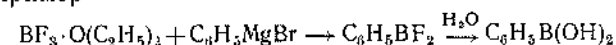
10.XXII

В связи с тем что химия аминоборанов развита довольно обширно, была изучена также химия соединений со связями бор — фосфор и бор — мышьяк. Одним из соединений со связями B—P, заслуживающих внимания, является тример $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_3$ с циклической структурой 10.XXII. Известен также его мышьяковый аналог. Необычайная устойчивость и инертность тримера и его мышьякового аналога были приписаны перемещению электронной плотности от BH_2 -группы на *d*-орбитали P и As. Это перемещение вызывает уменьшение гидридного характера водородных атомов, что снижает их

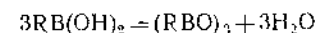
чувствительность к реакциям с протонными реагентами, а также уменьшает полярный характер связей $\text{B}^+ - \text{P}^-$, $\text{B}^+ - \text{As}^-$, которые стремятся сами по себе образовать σ -связь. Эти циклические соединения являются неорганическими аналогами циклогексана, подобными $\text{C}_6(\text{CH}_3)_{12}$.

Органические соединения бора. Некоторые борорганические соединения $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ и др. уже были упомянуты в тексте. Известны сотни соединений бора, содержащих органические группы, связанные либо непосредственно с бором, либо через другие атомы, например O и N. Важный ряд борорганических соединений составляют алкил- и арилортобораты $\text{B}(\text{OR})_3$ и их комплексы, подобные $\text{Na}[\text{HB}(\text{OR})_3]$, а также триалкоксоборогидриды. Их можно считать производными $\text{B}(\text{OH})_3$. Известны также моно- и диалкилборные кислоты, $\text{RB}(\text{OH})_2$ и $\text{R}_2\text{B}(\text{OH})$, их эфиры и ангидриды и, наконец, триалкил- и триарилборные соединения R_3B . Низшие алкилборные соединения очень реакционноспособны и воспламеняются на воздухе. Арильные и гидроксо-производные устойчивы на воздухе. Существуют также сернистые аналоги многих кислородсодержащих соединений.

Арил(алкил)борные кислоты можно получать различными путями, например



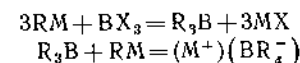
они весьма устойчивы и растворимы в воде. Их кислотность зависит от природы алкильной или арильной группы. Дегидратация таких кислот при нагревании приводит к ангидриду



Было показано, что подобные ангидриды, называемые также *бор-оксинами*, имеют тримерные циклические структуры с плоскими кольцами чередующихся атомов бора и кислорода. Алкильные группы также расположены в плоскости кольца.

Соли ионов алкил(арил)борных кислот [31] типа $[\text{Ph}_2\text{Bdipy}]^+$, которые можно получить действием 2,2'-дипиридила на Ph_2BCl , довольно устойчивы к гидролизу; с некоторыми анионами, подобными I^- , они дают соли, окрашенные в желтый цвет, обусловленный поглощением, связанным с переносом заряда.

В заключение следует сказать, что при взаимодействии моля галогенида бора с четырьмя молями реактива Гриньяра или другими арильными или алкильными соединениями металлов в первую очередь образуется триалкил- или триарилбор, который присоединяет еще одну арильную или алкильную группу, образуя анион типа BR_4^-



Возможно, что самым важным из таких соединений является тетрафенилборат натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Натриевое соединение умеренно растворимо в воде, но тетрафенилбораты больших катионов типа K^+ , Rb^+ , Cs^+ или $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в воде нерастворимы, что позволяет их использовать для количественного определения этих металлов.

Литература

- Adams R. M., ed., *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, Interscience-Wiley, New York, 1964.
Особый интерес представляют главы: Химия неорганических окислов бора (Nies N. P., Campbell G. W.), Элементарный бор (Newkirk A. E.), Жаростойкие бинарные бориды (Post B.), Гидроборные новы (Adams R. M., Siedle A. R.), Гидриды бора (Adams R. M.).
Advances in Chemistry Series, No. 42. *Boron — Nitrogen Chemistry*, American Chemical Society, Washington, D. C.
Статьи и обзоры по аммиборанам, ароматическим В — N соединениям и пр.
Aronsson B., Lundström I., Rundqvist S., *Borderes Silicides and Phosphides*, Methuen, London, 1965.
Краткое описание.
Booth H. S., Verdine G. L., *Boron Trifluoride and Its Derivatives*, Wiley, New York, 1959.
Bradley D. C. in *Progress in Stereochemistry*, Butterworths, London, 1962.
Обзоры по стереохимии В и элементов III группы.
Brown H. C., *Hydroboration*, Benjamin W. A., New York, 1962.
Джерард В., Химия органических соединений бора, Химия, М., 1966.
Hawthorne M. F., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 5, 308 (1963).
Обзор химии декаборана-14.
Holliday A. K., Massey A. G., *Chem. Rev.*, 62, 303 (1962).
Субгалогениды бора и соединения со связями В — В.
Koster R., *Adv. Organometal. Chem.*, 2, 257 (1965).
Гетероциклические органобораны.
Lipscomb W. N., *Boron Hydrides*, Benjamin, New York, 1963.
Фундаментальная работа по строению и связи в соединениях, содержащих полиэдрические каркасы бора.
Martin D. R., Salton J. M., in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. 1, Olah G. A., ed., Interscience-Wiley, New York and London, 1963, p. 399.
Исчерпывающий обзор по координационным соединениям галогенидов бора с 389 ссылками (См. также стр. 91 и сл. с данными по BF_3 , BCl_3 и BBR_3 и их каталитической активности).
Mellon E. K., Jr., Lagowski J. J., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 5, 259 (1963).
Обзор по боразинам.
Niedenzu K., *Angew. Chem. (Internat.)*, 3, 86 (1964).
Химия аминоборанов.
Onak T., *Adv. Organometal. Chem.*, vol. 3 (1965).
Карбораны и органические производные гидридов бора.
Sharp D. W. A., *Adv. Fluorine Chem.*, 1, 68 (1960).
Фтороборные кислоты и их производные.
Sheldon J. C., Smith B. C., *Quart. Rev.*, 14, 200 (1960).
Боразол и родственные соединения.
Steinberg H., *Organoboron Chemistry*, Vol. 1, Wiley, New York, 1963.
Соединения В — О и В — S. Книга с обширной библиографией.

- Steinberg H., McCloskey A. L., eds., *Progress in Boron Chemistry*, Vol. 1, Macmillan, New York, 1964.
Ряд обзоров. Том I содержит монографии по связям В — В, координационной химии, строению гидридов бора, борорганическим гетероциклам, данным по ЯМР, борным кислотам и т. д.
Юпчиев А. В., Заягородний С. В., Паушкин Ю. М., Трехфтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд. АН СССР, М., 1957.
Михайлов Б. М., Химия борводородов, «Наука», М., 1967.
1. Mosher R. A., Ives E. K., Morello E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3037 (1963).
 2. Hedberg K., Ryan R. Jr., *J. Chem. Phys.*, 41, 2215 (1964).
 3. Holliday A. K., Taylor I. E., *J. Chem. Soc.*, 1964, 2731.
 4. Gaines D. F., Schaeffer R., *Inorg. Chem.*, 3, 438 (1964); Lutz C. A., Phillips D. A., Ritter D. M., *Inorg. Chem.*, 3, 1191 (1964).
 5. Engstrom R. E., Boer F. P., Lipscomb W. N., *Inorg. Chem.*, 3, 1659 (1964).
 - 6a. Schaeffer R., Gaines D. F., *Chem. and Eng. News*, April 12, 1965, p. 46.
 6. Friedman B., Dobrott R. D., Lipscomb W. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3505 (1963); Miller N. E., Forstner J. A., Muettterties E. L., *Inorg. Chem.*, 3, 1690 (1964).
 7. Timms P. L., Phillips C. S. G., *Inorg. Chem.*, 3, 297 (1964).
 8. Ford T. H., Kalb G. M., McClelland A. L., Muettterties E. L., *Inorg. Chem.*, 3, 1032 (1964).
 9. Fehlner T. P., Koski W. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2733 (1964).
 - 10a. Garabedian M. E., Benson S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 176 (1964).
 - 10b. Fehlner T. P., Koski W. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 409 (1965).
 11. Lipscomb W. N., *Inorg. Chem.*, 3, 1683 (1964).
 12. Miller N. E., Miller H. C., Muettterties E. L., *Inorg. Chem.*, 3, 866 (1964).
 13. Curtis N. F., *J. Chem. Soc.*, 1965, 924.
 14. Miller H. C., Miller N. F., Muettterties E. L., *Inorg. Chem.*, 3, 1456 (1964).
 15. Muettterties E. L., Knoth W., et al., *Inorg. Chem.*, 3, 159, 444 (1964).
 16. Muettterties E. L., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2973 (1964); Hawthorne M. F., Olsen I. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4219 (1964); Hertler W. R., Raasch M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3361 (1964).
 17. Knoth W. H., Hertler W. R., Muettterties E. L., *Inorg. Chem.*, 4, 280 (1965).
 18. Chamberlain B. L., Muettterties E. L., *Inorg. Chem.*, 3, 1450 (1964).
 19. *Inorg. Chem.*, 2, 1087—1133 (1963).
 20. Potenza J. A., Lipscomb W. N., *Inorg. Chem.*, 3, 1673 (1964); Voet D., Lipscomb W. N., *Inorg. Chem.*, 3, 1679 (1964).
 21. Schroeder H., Vickers G. D., *Inorg. Chem.*, 2, 1317 (1964).
 22. Schroeder H., Reiner J., Alexander R. P., Heying T. L., *Inorg. Chem.*, 3, 1464 (1964).
 23. Hoffman R. H., Lipscomb W. N., *Inorg. Chem.*, 2, 231 (1963).
 24. Onak T. P., Williams R. E., Weiss H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2830 (1962).
 25. Boer F. P., Streib W. E., Lipscomb W. N., *Inorg. Chem.*, 3, 1666 (1964).
 26. Onak T. P., Pake R. P., Dunks G. B., *Inorg. Chem.*, 3, 1686 (1964).

27. Shapiro I, Good C D, Williams R E, J. Am. Chem. Soc., 84, 3837 (1962)
28. Shapiro I., Keilin B., Williams R E., Good C. D., J. Am. Chem. Soc., 85, 3167 (1963)
29. Beaudet R. A., Poynter R. B., J. Am. Chem. Soc., 86, 1258 (1964)
30. Papetti S., Schaeffer B. B., Troscianiec H. J., Heying T. L., Inorg. Chem., 3, 1445 (1964); Papetti S., Heying T. L., Inorg. Chem., 3, 448 (1964)
31. Banford L., Coates G. E., J. Chem. Soc., 1964, 3564; Miller N. E., Muetterties E. I., J. Am. Chem. Soc., 86, 1033 (1964).

11

УГЛЕРОД

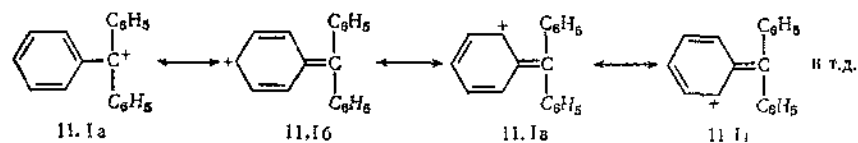
ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Из множества соединений всех элементов, помимо водорода, наибольшее число известно для соединений углерода. В действительности химия углерода настолько обширна и так важна, что она сама по себе составляет самостоятельную область химии, называемую обычно органической химией.

Атом углерода в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, причем два $2p$ -электрона, в соответствии с правилом Хунда, не спарены. Чтобы объяснить существование нормальных четырех ковалентных связей углерода, необходимо учесть, что он переходит в валентное состояние, имеющее конфигурацию $2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Детально этот вопрос уже был обсужден в гл. 3. Ион C^{4+} не образуется ни в каких обычных химических процессах; ион C^{4-} , вероятно, может существовать в некоторых карбидах. Обычно углерод образует ковалентные связи.

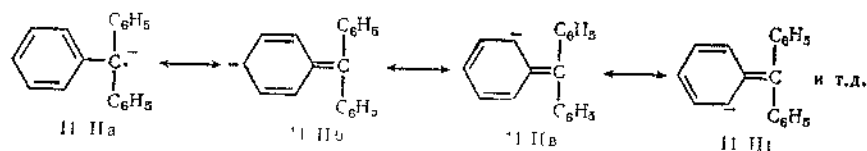
Тем не менее в ходе химических превращении могут образовываться некоторые катионы, анионы и радикалы, обладающие умеренной устойчивостью, и на основании изучения механизмов органических реакций известны многочисленные доказательства самостоятельного существования таких частиц в качестве промежуточных продуктов реакций.

Катионы типа $R_1R_2R_3C^+$ называют карбониевыми ионами. Одним из первых был открыт трифенилметилкарбониевый ион, который и служит довольно типичным примером карбониевых ионов. Его устойчивость прежде всего и главным образом определяется тем, что положительный заряд в высшей степени делокализован, как это видно из канонических структур типа 11.1a—1г.

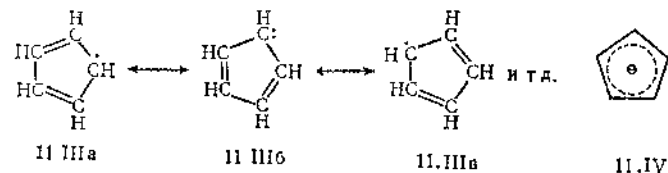


В некоторых отношениях катион трифенилметила ведет себя подобно другим большим однозарядным катионам (Cs^+ , R_4N^+ , R_4As^+ и т. д.) и образует нерастворимые соли с большими анионами, подобными BF_4^- , GaCl_4^- . Существуют убедительные доказательства того, что катион имеет пропеллерообразное расположение фенильных групп, которые связаны с центральным атомом копланарными sp^2 гибридными тригональными связями.

Анионы типа $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}^-$ называются *карбанионами*. Подобно ионам карбония, они никогда не существуют как самостоятельные частицы, за исключением тех случаев, когда отрицательный заряд может быть эффективно делокализован.

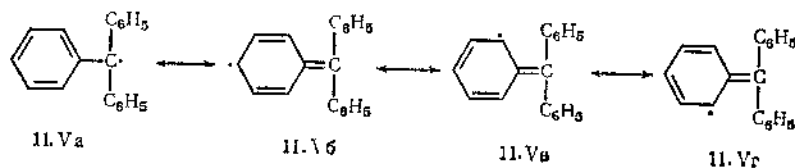


Хорошим примером таких ионов служит трифенилметильный карбанион (11.II) так же как и циклопентадиенильный анион (11.III). Действительно, поскольку отрицательный заряд в этом случае



равномерно делокализован по всем атомам углерода, циклопентадиенил анион является правильным плоским пятиугольником и распределение электронной плотности можно представить формулой 11.IV.

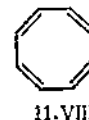
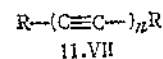
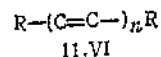
Существует также большое число свободных радикалов, аналогичных трифенилметильному радикалу. В этом случае устойчивость свободного радикала также обусловлена главным образом делокализацией неспаренного электрона, как это показано каноническими структурами 11.V. Заметим, что как в ионах; так и в радикалах такая резонансная стабилизация



возможна только вследствие способности самого атома углерода образовывать прочные двойные связи с атомами углерода в фенильных группах. Однако если и существует резонансный эффект, который приводит к устойчивости $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$, то все же нельзя ожидать, что аналогичные образования других элементов IV группы типа $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ или $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}^+$ также будут устойчивы, поскольку Si, Ge, Sn и Pb не склонны, по независимым данным, к образованию необходимых в этом случае двойных связей. Действительно, $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Si}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Sn}_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Pb}_2$ не способны диссоциировать с образованием радикалов $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}^\bullet$, а соединения типа $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MCl}$ являются лишь частично или же только в крайне малой степени ионными.

Соединения двухвалентного углерода, или *карбены*, $:\text{CR}_1\text{R}_2$ являются промежуточными соединениями с точки зрения рассмотрения большого числа механизмов органических реакций [1]. В некоторых случаях, например для дифторметилена $:\text{CF}_2$, продолжительность жизни при реакциях в газовой фазе достаточно велика, чтобы можно было его обнаружить спектроскопически (см также гл.19).

Углерод представляет собой один из немногих элементов, для которого образование цепей (катенация) является ключом к его химическим свойствам. Катенацией называют способность к образованию цепей из одинаковых атомов. Такие цепи могут замыкаться в кольца (циклы). Очевидно, только двухвалентные элементы, образующие довольно прочные связи, способны к образованию цепей (катенации). Углерод образует цепи и кольца не только с простыми, но также и с кратными углерод-углеродными связями (11.VI, 11.VII и 11.VIII).



Следующим элементом с наибольшей тенденцией к образованию цепей, вероятно, является сера; она в виде простого вещества образует кольца и цепи атомов, которые известны в ряду сульфатов: $\text{Y}-\text{S}_n-\text{Y}$ ($n=1-15$, Y — галоген, H, SO_3 и т. д.). Тем не менее сульфаты относительно неустойчивы по отношению к нагреванию и окислению. Кремний также способен образовывать Si—Si-цепи, причем известны силаны $\text{H}(\text{SiH}_2)_n\text{H}$ с $n=1-6$. По сравнению с углеродными аналогами стабильность этих соединений довольно низка.

Необычную устойчивость цепей из атомов углерода сравнительно с Si и S можно понять, если рассмотреть данные по энергии связи,

Таблица 11.1

Энергия связи для углерода, кремния и серы

Связь	Энергия ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль
C—C	83	C—O	84
Si—Si	52	Si—O	88
S—S	51	S—O	~80

приведенные в табл. 11.1 (см. также табл. 19.2 и обсуждение на стр. 260).

Таким образом, простая *термическая* устойчивость цепей из атомов углерода —C—C—C—C— является высокой вследствие прочности углерод-углеродных (C—C) связей. Относительная устойчивость к окислению также следует из того, что как углерод-углеродные (C—C), так и углерод-кислородные (C—O) связи обладают сравнимой устойчивостью, в то время как для Si, а также, вероятно, для S связь с кислородом оказывается значительно более прочной.

Таким образом, если сообщить необходимую энергию активации, то соединения с рядом Si—Si-связей весьма экзотермично превращаются в соединения с Si—O-связями.

ЭЛЕМЕНТ

Природный углерод состоит преимущественно из смеси двух изотопов: ^{12}C —98,89%; ^{13}C —1,11%. Кроме того, существуют следы ^{14}C , и этот радиоактивный изотоп используют в археологии для определения эпохи существования древних растений и животных. ^{14}C образуется в верхних слоях атмосферы в результате захвата медленных нейтронов атомами азота по ядерной реакции $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$, причем последний изотоп является β -активным с периодом полураспада 5570 лет. До наступления ядерного века этот процесс в верхних слоях атмосферы был, вероятно, единственным источником ^{14}C , и этот изотоп, по-видимому, присутствовал в атмосфере (в виде CO_2) с постоянной (не меняющейся во времени) концентрацией, зависящей от относительных значений скорости образования и общей скорости усвоения (например, при потреблении CO_2 растениями, при радиоактивном распаде и т. д.). Период полураспада ^{14}C достаточно велик, поэтому ^{14}C , содержащийся в атмосферной двуокиси углерода, обнаруживается во всех углеродсодержащих веществах, которые находятся в равновесии с атмосферной CO_2 , а также с угольной кислотой и растворенными карбонатами и, что

особенно важно, с живыми организмами. Когда организмы погибают, они уже больше не усваивают новых количеств ^{14}C и содержание имеющегося в них радиоактивного углерода уменьшается за счет радиоактивного распада. Таким образом, зная концентрацию ^{14}C , которая обнаруживается в объекте органического происхождения, рассчитанную по активности β -излучения и устойчивой постоянной концентрации ^{14}C в атмосфере, можно вычислить тот момент, когда организм жил (или, если более точно, когда он погиб). Этот метод был тщательно проверен на объектах известного возраста; он дает погрешность в установлении возраста порядка 5%.

11.1. Аллотропия углерода: алмаз, графит

Две хорошо известные формы углерода в свободном виде — алмаз и графит — различаются по своим физическим и химическим свойствам вследствие различия в пространственном расположении атомов и характере их связи. Алмаз имеет большую плотность, чем графит (алмаз 3,51 г/см³, графит 2,22 г/см³), графит при 300° К и давлении 1 ат является на 0,69 ккал/моль энергетически более устойчивым. Из сравнения плотностей следует, что для того, чтобы перевести графит в алмаз, необходимо повысить давление. Из известных термодинамических свойств двух аллотропных видоизменений можно рассчитать, что эти модификации будут находиться в равновесии при 300° К и давлении ~15 000 ат. Естественно, что при этой температуре равновесие достигается чрезвычайно медленно и отсюда понятно, почему структура алмаза продолжает существовать при обычных условиях.

Энергия, необходимая для того, чтобы испарить графит с образованием одноатомного газа, является важной характеристикой, поскольку она фигурирует в выражении энергии всех связей атома углерода. Эту энергию нелегко измерить непосредственно, поскольку даже при высоких температурах пар содержит значительные количества молекул C_2 , C_3 и т. д. Спектроскопическими исследованиями было установлено, что эта величина должна быть равна либо ~124, либо ~137, либо ~171,7 ккал/моль, в зависимости от действительного характера процесса. В настоящее время достаточно точно масс-спектрометрическими методами установлен состав пара и показано, что низкие значения энергии неприемлемы, поэтому сейчас ясно, что точное значение энергии при 300° К равно 171,7 ккал/моль. Если приходится пользоваться старыми таблицами значений энергий связи, то следует обратить внимание на то, какое именно значение было использовано для оценки величины теплоты испарения графита.

Алмаз является самым твердым из всех известных веществ. Твердость и большая плотность алмаза объясняются особенностями структуры, которая была одной из первых структур, установленных рентгеноструктурным анализом. В решетке алмаза каждый атом углерода тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами углерода на расстоянии 1,54 Å. Эта регулярная структура распространяется по всему кристаллу так, что кристалл фактически представляет собой гигантскую «молекулу». Такая структура объясняет

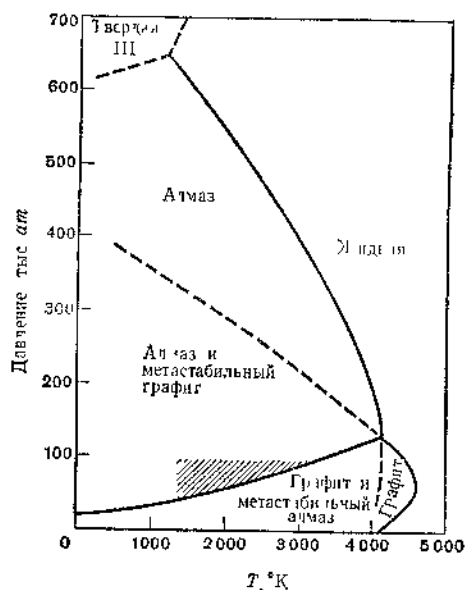


Рис 11.1 Фазовая диаграмма для углерода [заимствовано из статей Bundy F P, J Chem Phys, 38, 618, 631 (1963)]
Заштрихованная область — участок, на котором было изучено каталитическое превращение графита в алмаз

также и многие другие свойства алмаза. Точки кипения и плавления алмазной модификации углерода не известны, но, вероятно, чрезвычайно высоки. Он не проводит электрического тока, поскольку все электроны прочно связаны в углерод углеродных связях.

Структуру алмаза можно получить из углерода графитной модификации только при использовании высокого давления. Более того, чтобы получить приемлемую скорость превращения, необходима высокая температура. Образование алмазов в природе могло произойти только тогда, когда такие условия создавались в ходе геологических процессов. Начиная по крайней мере с 1880 г., многие

ученые пытались получить искусственные алмазы. До 1955 г. все такие попытки кончались неудачей, часто появлялись фиктивные сообщения. Современное знание термодинамических процессов показывает, что ни одно из сообщавшихся в литературе условий температур и давления не могли быть достаточными для достижения успеха.

На рис. 11.1 современные данные (некоторые из них имеют предварительный характер) представлены в виде фазовой диаграммы. Хотя графит можно непосредственно превратить в алмаз при температуре около 3000° К и давлении примерно 125 тыс. ат, однако для того, чтобы добиться необходимой скорости превращения, в качестве катализаторов применяют переходные металлы, подобные Сг, Fe или Pt. По-видимому, на графите образуется тонкая пленка расплавленного металла, которая растворяет некоторое количество углерода и пересаживает расплавленный графит в виде менее растворимого алмаза. До сих пор были получены алмазы весом до 0,1 карата хорошего для применения в промышленности качества, но это не драгоценные камни.

Химическая активность алмаза гораздо ниже активности графита в форме макрокристаллического порошка. При нагревании до 600—800° алмаз может гореть на воздухе.

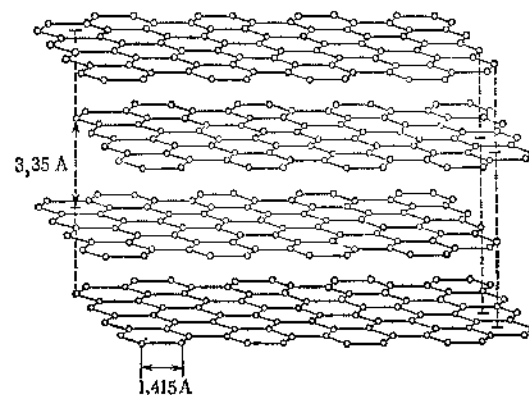
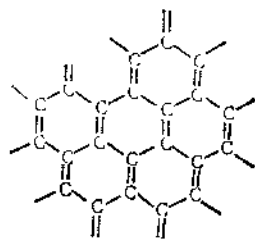


Рис. 11.2. Нормальная структура графита.

Графит. Как показано на рис. 11.2, графит имеет слоистую структуру. Расстояние между слоями, равное 3,35 Å, составляет приблизительно сумму вандерваальсовых радиусов и указывает, что силы взаимодействия между слоями должны быть относительно невелики. Следовательно, наблюдаемую мягкость и особенно маслянистость графита можно объяснить скольжением этих слоев один относительно

но другого. Следует отметить, что в пределах каждого слоя каждый атом углерода окружен только тремя атомами углерода. После образования одной σ -связи с каждым соседним атомом атом углерода имеет еще один электрон и эти электроны образуют систему π -связей (II.IX). Резонанс с другими структурами, имеющими



II.IX

несколько отличное, но равнопешное расположение двойных связей, делает все C—C расстояния равными 1,415 Å. Эта величина немного больше C—C-расстояния в бензоле, в котором порядок связи 1,5, и она согласуется с гипотезой, допускающей, что порядок связи в графите равен $\sim 1,33$.

В действительности существуют две модификации графита, различающиеся расположением слоев. Ни в одном случае атомы углерода одного слоя не располагаются непосредственно над атомами углерода следующего слоя, а, как показано на рис. II.2, атомы углерода следующего слоя смещены относительно предыдущего. Этот тип расположения, который можно обозначить в общем виде АВ АВ..., является наиболее устойчивым и характерен для гексагональной формы графита. Известна также ромбоэдрическая форма, часто присутствующая в природном графите, в которой порядок расположения слоев АВСАВС, т. е. каждый третий слой совпадает. По-видимому, отдельные участки ромбоэдрической структуры при механической деформации могут образовывать гексагональные кристаллы и могут быть возвращены к обычной конфигурации АВ АВ АВ... нагреванием.

Многие так называемые аморфные формы углерода, подобные древесному углю, саже, ламповой саже, фактически являются микрокристаллическими формами графита. В некоторых сажах микрокристаллы настолько малы, что они содержат только несколько единичных ячеек графитовой структуры. Физические свойства таких веществ определяются главным образом характером строения и величиной площади их поверхности. Тонкоизмельченные формы, которые имеют довольно развитую поверхность с только частично насыщенными силами притяжения, легко поглощают большие количества газов и растворителей из раствора.

Несмотря на то что известны также кристаллические модификации Si, Ge и Sn со структурой алмаза, кристаллографическая графитоподобная структура характерна только лишь для углерода, вероятно, как следствие того, что только углерод обладает заметной способностью образовывать двойные связи.

В 1963 г. появилось сообщение [2] о том, что при 150 тыс. ат и 300° К монокристаллы графита частично превращаются в новую форму углерода, которая, по-видимому, является кубической и имеет плотность 2,8 г/см³. Об этой форме почти нет никаких данных, и неизвестно, в какой области фазовой диаграммы ее следует искать.

11.2. Слоистые соединения графита

Очень рыхлая слоистая структура графита позволяет многим молекулам и ионам проникать в межмолекулярные пространства между слоями. Продукты такого внедрения очень интересны и заслуживают серьезного обсуждения.

Существуют два основных типа слоистых соединений: соединения, в которых графит, обладающий высокой электропроводностью, становится изолятором, и соединения, в которых высокая электропроводность не только сохраняется, но и увеличивается. Известны лишь два вещества первого типа — окись графита и фторид графита.

Окись графита образуется при обработке графита сильными окислителями, подобными смесям азотной и серной кислот или дымящей азотной кислоте, а также перхлоратом или перманганатом калия. В одних и тех же условиях не удается получить окись графита в виде индивидуального вещества постоянного состава.

Соотношение кислород углерод в этих веществах приближается, но никогда не превышает отношения 1 : 2, и вещество независимо от условий реакции содержит водород. Строение окиси графита не установлено до настоящего времени, но тем не менее для него характерны следующие свойства:

1. Присутствие кислорода в тщательно высушенных образцах вызывает разделение слоев графита, причем расстояние возрастает до ~ 6 —7 Å. Такой продукт легко поглощает воду, ацетон, диоксан и спирты и в результате набухает, причем расстояние между слоями в случае некоторых спиртов увеличивается до 19 Å.

2. Полагают, что атомы кислорода связаны в эфироподобных мостиках C—O—C между *мета*-положениями шестиугольных колец, в кето-группах и в соответствующих енольных формах >C=O

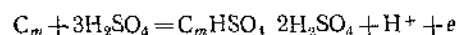
и >C—OH ; эти окси-группы проявляют достаточную кислотность и могут быть этерифицированы и метилированы.

3. Полагают, что в результате образования четырех ковалентных связей всеми или большинством атомов углерода слои становятся изогнутыми, хотя надежного доказательства этого нет. Образованием четырех ковалентных связей и, тем самым, обобщением всех электронов, равно как и изгибанием слоев, объясняют потерю электропроводности, которая в графите вообще возникает за счет легкого перемещения электронов по делокализованным π -орбиталям в слоях. Таким образом, окись графита является алифатическим соединением.

Фторид графита — второе не проводящее электричество соединение графита. Его получают прямым взаимодействием фтора с графитом, которое протекает иногда со взрывом. Воспроизводимость процесса получения фторида плохая, тем не менее удается получить продукты белого цвета с соотношением C/F вплоть до 1 : 0,99. Чаще всего эти продукты реакции представляют собой вещества серого цвета и имеют низкое содержание фтора. Как и в случае окиси графита, расстояние между слоями увеличивается, как правило, до ~ 8 Å. Полагают, что величина эта приблизительно равна сумме двух длин связей $C-F$ (1,4 Å) плюс два вандерваальсовых радиуса фтора ($\sim 2,6$ Å), и соединение в идеальном случае должно иметь строение $(CF)_n$, причем каждый атом углерода образует одну $C-F$ -связь (в соответствии с данными ИК-спектров, которые обнаруживают только одну связь $C-F$) и три $C-C$ -связи. Несмотря на то что слои должны быть изогнуты вследствие тетраэдрического связывания углерода, четкого доказательства этого явления пока нет.

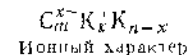
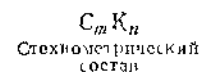
В электропроводящих слоистых соединениях графита различные атомы, молекулы и ионы внедрены между углеродными слоями. Большое число соединений образуется самопроизвольно при простом смешивании графита и реагента. Так образуют слоистые соединения тяжелые щелочные металлы K, Rb и Cs и галогены Cl_2 и Br_2 , а также многие соединения галогенов, окислы и сульфиды металлов, например $FeCl_3$, UCl_4 , FeS_2 и MoO_3 .

Меньшая группа соединений образуется при электролизе реагента на графитовом аноде. Так, с серной кислотой протекает следующая реакция:

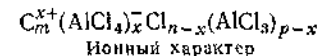
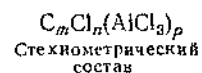


где значение m зависит от количества прошедшего тока. В этих соединениях графитовые слои остаются плоскими. Структура соединения не обязательно определяет его внутреннюю природу, поскольку их связывают два фактора: во-первых, строение зависит от концентрации захваченного реагента; во-вторых, оно зависит от того, какой частью слоев реагент захватывается. Обнаружены определенные стадии захвата реагента; во многих случаях существует замет-

ный дальний порядок, причем каждый n -й слой является захватывающим, оставляя промежуточный слой. Каким путем частицы захваченного реагента увеличивают проводимость графита, точно не выяснено, но, очевидно, захваченные частицы либо вносят дополнительные электроны, либо уменьшают их число в проводящих уровнях графита. Тем самым захваченные реагенты увеличивают либо число электронов, либо число положительных дырок, которые проводят ток перемещением в этих проводящих слоях. Так, к примеру, щелочные металлы должны увеличивать число электронов, так как некоторые из них присутствуют в графите в виде ионов



В качестве другого примера можно предложить тройное соединение, в котором содержится как свободный хлор, так и $AlCl_3$, и состояние ионизации можно представить следующим образом:



В большинстве случаев ионизация наблюдается по крайней мере только частичная.

Существуют некоторые данные, свидетельствующие о том, что можно расширить круг соединений, имеющих решетки, подобные решетке графита; так, BN, AlB_2 и $SiCl_3$ также могут вести себя как решетка «хозяина» для окислов, сульфидов и хлоридов.

КАРБИДЫ

Термин «карбиды» применяют к тем соединениям, в которых углерод связан с элементами меньшей или примерно равной электроотрицательности. Таким образом, соединения углерода с кислородом, серой, азотом, галогенами и т. д. не рассматриваются в качестве карбидов, как и соединения с водородом. Целесообразность такой классификации станет очевидной по мере того, как будет обсуждаться природа карбидов. Обычно карбиды подразделяют на три группы: 1) солеобразные карбиды, образованные главным образом элементами I, II и III групп; 2) карбиды внедрения, образованные большинством переходных металлов, особенно металлами IV, V и VI групп, сюда же принадлежит и (2a) пограничный тип, образованный несколькими переходными металлами с небольшим атомным радиусом, и 3) ковалентные карбиды SiC и B_4C .

Общие препаративные методы получения карбидов для всех трех типов включают:

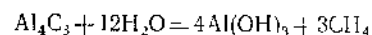
а) непосредственное взаимодействие элементов в свободном виде при высокой температуре (2200 и выше),

б) нагревание соединения металла, в частности окисла с углем;

в) нагревание металла в паре подходящего углеводорода.

Кроме того, карбиды Cu, Ag, Au, Zn и Cd, обычно называемые *ацетилидами*, получают пропусканием ацетилена в раствор солей металлов, в случае Cu, Ag и Au для получения Cu_2C_2 , Ag_2C_2 и Au_2C_2 (точно не доказано) используют аммиачные растворы солей однозарядных положительных ионов, тогда как в случае Zn и Cd ацетилиды ZnC_2 и CdC_2 получают пропусканием ацетилена в растворы диалкильных соединений этих металлов в петролейном эфире. Ацетилиды Cu и Ag от удара или при нагревании взрываются.

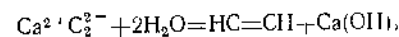
1. *Солеподобные карбиды.* Большинство электроположительных металлов образуют карбиды, физические и химические свойства которых свидетельствуют о том, что они в заметной степени являются ионными соединениями. Эти карбиды представляют собой бесцветные прозрачные кристаллы, которые при обычной температуре разрушаются взрывом или разбавленными кислотами. Освободившиеся ионы тотчас же гидролизуются, и в результате выделяются углеводороды. Известны ионные карбиды, содержащие C^{4-} и C_2^{2-} -ионы, и единственные карбиды, в котором, как было установлено, содержится C_3^{4-} ионы. Карбиды, содержащие ионы C^{4-} , при гидролизе выделяют метан, и их можно назвать *метанидами*. К ним относятся Be_2C и Al_4C_3 . Уравнение гидролиза последнего соединения можно записать следующим образом



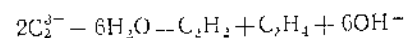
Структура Be_2C довольно проста; это антифлюоритовая структура (см. рис. 2.6, стр. 66, ч. I) с атомами бериллия вместо F^- в CaF_2 и атомами углерода вместо Ca^{2+} . Структура Al_4C_3 довольно сложна; детально этот вопрос здесь не будет рассмотрен, поскольку найдено, что в ней содержатся отдельные атомы углерода.

Известно большое число карбидов, которые содержат C_2^{2-} -ионы, или анионы, которые в первом приближении можно, таким образом, записать. Вероятно, для соединений M_2C_2 , где M может быть одним из щелочных или одним из благородных металлов, для соединений состава $M^II C_2$, где M^II может быть щелочноземельным металлом, Zn или Cd, и для соединений $M^III(C)_3$ [фактически $M_2^{III}(C_2)_3$], в которых $M^{III}—Al$, La, Pr или Tb, такое изображение структуры является довольно хорошим приближением. В этих случаях постулирование существования ионов C_2^{2-} требует, чтобы ионы металлов были в нормальном окислительном состоянии. Для тех случаев, когда известны структурные параметры, расстояния C—C лежат в пределах 1,19—1,24 Å. Эти соединения реагируют с

водой, ионы C_2^{2-} гидролизуются и дают только ацетилен, например



Известны, однако, карбиды, которые имеют структуру, подобную структуре, рассмотренной выше. Под этим понимают, что атомы углерода объединяются в отдельные пары, которые вместе с тем нельзя удовлетворительно описать как ионы C_2^{2-} . К числу таких соединений относятся YC_2 , LaC_2 , TbC_2 , YbC_2 , LuC_2 , UC_2 , Ce_2C_3 , Pr_2C_3 , Tb_2C_3 . Для всех этих соединений состава MC_2 методами рассеяния нейтронов [3] показано, что а) атомы металла в основном трехвалентны и б) расстояние C—C составляет 1,28—1,30 Å для соединений лантанидов и 1,31 Å для UC. Эти факты и другие детали структур находятся в соответствии с той точкой зрения, что атом металла теряет не только электроны, необходимые для образования иона C_2^{2-} (которые должны сделать его ионом M^{2+}), но и третий электрон, переходящий главным образом на разрыхляющие орбитали C_2^{2-} -группы, удлиняя тем самым C—C-связь (ср. с расстоянием C—C=1,19 в CaC_2). В действительности в этих соединениях существуют другие, более делокализованные виды взаимодействия между катионами и анионами, поскольку эти соединения имеют металлические свойства. В соединениях M_2C_3 металлы находятся в трехвалентном состоянии с расстоянием C—C, равным 1,24—1,28 Å, а кроме того, происходит прямое взаимодействие металл-металл [4]. Такие карбиды, которые нельзя представить просто как агрегаты C_2^{2-} -ионов и атомов металлов в их нормальном состоянии окисления, гидролизуются водой и дают только 30—70% $HC \equiv CH$ наряду с C_2H_2 , CH_4 и H_2 . Вероятно, при гидролизе протекают реакции типа



и другие, еще более сложные, однако достаточно ясного представления об этих гидролитических процессах пока нет.

Все ацетилиды с изученными к настоящему времени структурами имеют решетки типа хлорида натрия. Большинство из них имеют структуру CaC_2 , в которой $[C \equiv C]^{2-}$ -ионы располагаются в одном направлении, вдоль осей ячейки, вызывая тем самым искажение кубической симметрии в тетрагональную, причем одна из осей ячейки оказывается длиннее двух других. В карбиде тория ионы C_2^{2-} расположены в параллельных плоскостях так, что две оси удлиняются в равной мере относительно третьей. Эти структуры приведены на рис. 11.3.

2. *Карбиды внедрения.* В карбидах внедрения атомы углерода занимают октаэдрические пустоты в плотно упакованных структурах атомов металла. Таким образом, легко объясняются физические

свойства карбидов внедрения, а именно их очень высокие точки плавления (3000—4800°), большая твердость (7—10, чаще 9—10 по шкале Мооса) и металлическая электропроводность. Свободная электронная структура и другие характерные свойства чистого металла существенно не изменяются при внедрении атомов углерода в некоторые пустоты решетки металла, в то же время атом углерода дополнительно стабилизирует решетку, увеличивая тем самым твердость

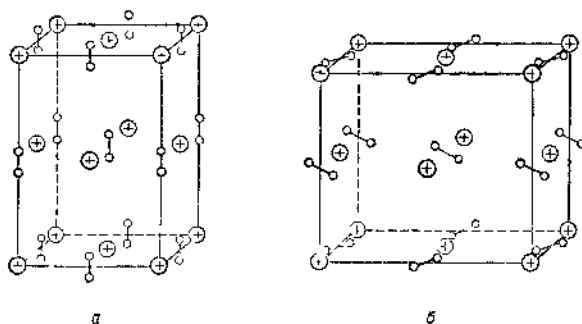


Рис. 11.3. Структуры Fe_3C (а) и TiC (б)
(структуры построены несколько упрощенно)

и повышает точку плавления. Способность атомов углерода проникать в пустоты решеток без заметного искажения металлической структуры требует, чтобы эти пустоты, а потому и атомы металла были относительно большими, и можно установить, что для этого радиус атома металла должен быть равным примерно 1,3 Å или больше.

Атомы металлов Cr, Mn, Fe, Co и Ni имеют радиусы несколько меньше, чем 1,3 Å, и поэтому они не образуют типичных карбидов внедрения. В этих случаях решетки металлов заметно искажаются и атомы углерода непосредственно взаимодействуют между собой. Можно приближенно принять, что структуры построены из углеродных (с расстоянием C—C, равным ~1,65 Å) цепей, проходящих сквозь очень искаженные решетки металлов. Карбиды Cr_3C_2 и M_3C ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) довольно легко гидролизуются водой или разбавленными растворами кислот и образуют разнообразные углеводороды (даже жидкие и твердые углеводороды, а в случае Fe_3C свободный углерод) и водород. Таким образом, описанные карбиды являются промежуточными между типичными ионными и карбидами внедрения.

3. *Ковалентные карбиды.* Несмотря на то что другие карбиды, например Be_2C , являются, по крайней мере частично, ковалентными, два элемента, которые близки к углероду по размеру атомов и величине электроотрицательности, а именно Si и B, дают полностью

ковалентные соединения. Карбид кремния SiC , используемый в технике в виде карборунда, представляет собой чрезвычайно твердое, тугоплавкое и химически устойчивое вещество. Его получают восстановлением SiO_2 углем в электрической печи. Он может существовать в трех кристаллических модификациях, в каждой из которых существуют бесконечные трехмерные структуры, образованные атомами Si и C, причем каждый атом тетраэдрически окружен четырьмя атомами другого элемента. Интересно отметить, что пока нет никаких данных о получении карбида германия такого или какого-либо другого типа.

Карбид бора B_4C также представляет собой очень твердое, тугоплавкое и инертное вещество, его получают восстановлением B_2O_3 углем в электрической печи, и он имеет весьма необычную структуру. Атомы углерода образуют линейные цепи C_3 (из трех атомов), а атомы бора — икосаэдрическую группу из двадцати атомов (как в самом кристалле бора). Эти две группы образуют совместную плотную упаковку, подобную структуре хлорида натрия. Естественно, между атомами бора и атомами углерода существуют ковалентные связи, так же как и между атомами бора в икосаэдрах.

ПРОСТЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В этом разделе будет рассмотрена химия нескольких простых соединений, которые не принадлежат ни к карбидам, ни к металлоорганическим соединениям, ни к соединениям, которые главным образом, если не полностью, относятся к области органической химии. С описанными выше ограничениями будут рассмотрены только простые соединения углерода с элементами V, VI и VII групп. В табл. 11.2 перечислены некоторые важные соединения и их основные свойства.

Таблица 11.2

Некоторые простые соединения углерода

Соединение	Точка плавления, °C	Точка кипения, °C	Примечания
CF_4	—185	—128	Очень устойчив
CCl_4	—23	76	Умеренно устойчив
CBr_4	93	190	Слегка разлагается при кипении
Cl_2	171	—	Разлагается до начала кипения, можно возгонять при низком давлении
COF_2	—114	—83	Легко взаимодействует с водой
COCl_2	—118	8	«Фосген» Очень токсичен
COBr_2	—	65	Дымит на воздухе $\text{COBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{HBr}$

Продолжение

Соединение	Точка плавления °C	Точка кипения °C	Примечание
CO (NH ₂) ₂	132	—	При нагревании разрушается до NH ₄ ⁺ NCO ⁻
CO	—205	—190	Без запаха и токсичен
CO ₂	—57 (5.2 ат)	—79	
C ₃ O ₂	—	—7	Дурно пахнущий газ
COS	—138	—50	Легко воспламеняется, медленно взаимодействует с H ₂ O
CS ₂	—109	46	Легко воспламеняется и токсичен
(CN) ₂	—28	—21	Очень токсичен; бесцветный газ, растворим в воде
HCN	—13,4	25,6	Очень токсична, имеет высокую диэлектрическую проницаемость (116 при 20°) ассоциированная жидкость

11.3. Соединения углерода с галогенами

Четырехфтористый углерод представляет собой чрезвычайно устойчивое соединение. Оно является конечным продуктом фторирования любого углеродсодержащего соединения. Так, CF₄ в лаборатории получают простым фторированием карбида кремния. Образующийся параллельно SiF₄ легко удаляется пропусканием смеси через 20%-ный раствор NaOH; CF₄ совершенно не изменяется, в то время как SiF₄ немедленно гидролизуеться



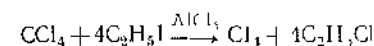
Это явление служит хорошей иллюстрацией различий, которые часто существуют между соединением элемента первого короткого периода и внешне аналогичными соединениями родственных элементов. Различие в этих случаях обусловлено тем, что в CF₄ углерод координационно насыщен, т. е. у его атома нет орбиталей, на которых могли бы координироваться OH⁻-ионы на первой ступени гидролиза, в то время как у атомов кремния в SiF₄ есть свободные 3d-орбитали, по направлению которых происходит быстрая атака.

Четыреххлористый углерод широко применяют в качестве растворителя; он довольно легко разрушается фотохимически, а также очень часто легко осуществляет перенос хлорид-иона к разнообразным реагирующим частицам; при этом часто одновременно при высокой температуре (300—500°) образуются радикалы CCl₃. Че-

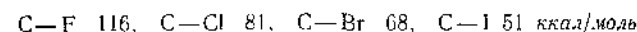
тыреххлористый углерод часто используют для превращения окислов в хлориды. Хотя CCl₄ термодинамически неустойчив по отношению к гидролизу, отсутствие каких-либо акцепторных орбиталей у атомов углерода делает такую атаку при гидролизе затрудненной.

Четырехбромистый углерод при комнатной температуре представляет собой бледно-желтое твердое вещество. Оно нерастворимо в воде и в других полярных растворителях, но растворяется в некоторых неполярных растворителях, подобных бензолу.

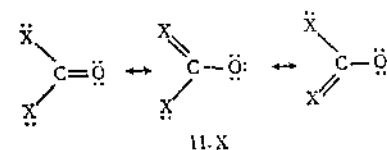
Четырехиодистый углерод представляет собой светло-красное кристаллическое вещество с запахом иода. При нагревании и на свету I₂ разрушается, образуя иод и тетраиодэтилен. Он растворим в бензоле, нерастворим в воде и спирте, хотя подвергается действию обоих реагентов при повышенной температуре. CCl₄ можно получить следующей реакцией.



Уменьшение термической и фотохимической устойчивости тетрагалогенидов углерода с увеличением атомного веса галогена коррелируется с равномерным уменьшением энергии связи C—X:

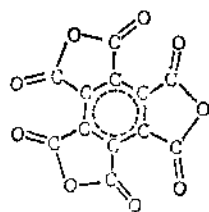


Все карбонилгалогениды COX₂ (X = F, Cl и Br) представляют собой неустойчивые к гидролизу вещества. Также известны смешанные карбонилгалогениды типа COClBr. Соединение CO(NH₂)₂ называют мочевиной. В молекулярных структурах как мочевины, так и COCl₂ длина связи C—O несколько больше ожидаемого значения для двойной C=O-связи, в то время как расстояние N—C и Cl—C несколько короче по сравнению с обычным для простых связей. Эти факторы позволяют заключить, что подобные молекулы надо рассматривать в качестве резонансных гибридов (11.X).



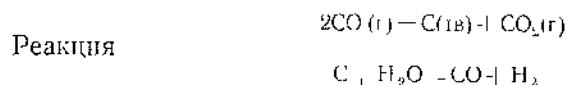
11.4. Окислы углерода

Известны пять окислов углерода: CO, CO₂, C₃O₂, C₃O₂ и C₁₂O₆. Последний окисел является ангидридом мелитовой кислоты (11.XI), и он в дальнейшем не будет рассмотрен.

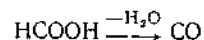


11.XI

Монокись углерода образуется при сгорании угля в условиях недостатка кислорода. При повышенных температурах существует следующее равновесие, которое очень медленно достигается при обычной температуре:



играет большую роль в промышленности, причем эквимольную смесь CO и H₂ называют водяным газом. Удобный лабораторный метод получения CO заключается в действии серной кислоты на муравьиную кислоту



Несмотря на то что CO является чрезвычайно слабым основанием Льюиса, одним из его наиболее важных свойств является способность выступать в качестве донорного лиганда по отношению к переходным металлам и образовывать карбонилы металлов. Известно большое число карбонилы металлов (см. гл. 27); так, например, никель реагирует с CO и дает Ni(CO)₄, железо реагирует в более жестких условиях и дает Fe(CO)₅.

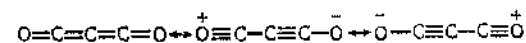
Способность CO образовывать связи с переходными металлами обусловлена тем, что, помимо очень слабой дативной связи O≡C→M, возможна «обратная» дативная связь за счет подачи электронов металла с d-орбиталей на незанятые разрыхляющие π-орбитали CO.

Соли переходных металлов используют в различных каталитических процессах, при которых окись углерода внедряется в органические соединения, причем в этих реакциях промежуточными продуктами, вероятно, являются карбонильные комплексы переходных металлов.

CO реагирует со щелочными металлами, растворенными в жидком аммиаке, с образованием так называемых «карбонилы» щелочных металлов; последние представляют собой твердые белые вещества, содержащие [OSCO]²⁻-ион [5].

Двуокись углерода образуется при сгорании угля в присутствии избытка кислорода либо обработкой карбонатов растворами кислот. Ее важнейшие свойства уже достаточно хорошо известны.

Недоокись углерода C₃O₂ является интересным, но довольно необычным веществом, которое образуется путем дегидратации малоновой кислоты при помощи P₂O₅ в вакууме при 140—150°. Недоокись углерода — дурно пахнущий газ (т. кип. —7°). Из различных структурных и спектральных данных следует, что молекула C₃O₂, по-видимому, строго линейна [6]. Длина связи C—C равна 1,30 Å (теоретическое значение для C=C ~ 1,33 Å), а связи C—O равна 1,20 Å (теоретически для C—O ~ 1,22). Предполагают, что линейность молекулы и наблюдаемые длины связей определяются резонансом между каноническими структурами 11.XII



11.XII

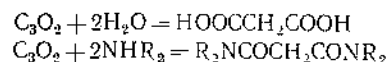
Хотя C₃O₂ устойчива при —78° в течение неопределенного времени, при комнатной температуре и выше она полимеризуется с образованием веществ от желтого до фиолетового цвета, которые, как полагают, имеют полимерное строение и содержат шестичленные лактонные кольца, основная резонансная форма которых представляет собой структуру, аналогичную структуре солей пиридия [7].

Ряд исследователей полагают, что существует и окисел углерода C₃O₂, однако другие оспаривают это утверждение и его существование в настоящее время следует считать недоказанным. Необходимо отметить, что если резонанс описанного выше типа является важным стабилизирующим фактором, то в таком случае можно было бы ожидать существования окислов типа C_nO₂, только с нечетным числом атомов углерода, и, таким образом, существование C₃O₂ было бы теоретически возможным, в то время как существование C₂O₂ и C₄O₂, о которых к тому же нет никаких данных, представлялось бы невозможным.

Наряду с описанными окислами существуют также и анионы типа C₄O₄²⁻ и C₅O₅²⁻, причем последний содержит плоское углеродное кольцо [8].

Карбоновые кислоты. Окись углерода CO формально является ангидридом муравьиной кислоты, но ее растворимость в воде и основаниях незначительна. Тем не менее при нагревании со щелочами она вступает в реакцию с ними и образует соответствующий формиат. C₃O₂ — ангидрид малоновой кислоты. Он весьма бурно реагирует с водой и дает малоновую кислоту, а с аммиаком и аминами

образует диамиды малоновой кислоты



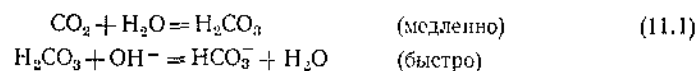
Двуокись углерода является ангидридом наиболее простой и важной из кислот, образуемых углеродом — ангидридом угольной кислоты. При исследовании водных растворов угольной кислоты установлены следующие значения констант диссоциации:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} &= 4,16 \cdot 10^{-7} \\ \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} &= 4,84 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

Значение константы равновесия для первого уравнения не вполне правильно. Полагают, что вся растворенная CO_2 существует в растворе в виде H_2CO_3 , точнее, в виде гидратированной CO_2 . На самом деле большая часть растворенной CO_2 слабо гидратирована, так что правильное значение первой константы диссоциации, если принять «истинную» активность H_2CO_3 , примерно равна $2 \cdot 10^{-7}$. Как уже было отмечено в гл. 6, подобная величина наиболее близка к значению, соответствующему кислоте со структурой $(\text{HO})_2\text{CO}$.

Скорость, с которой CO_2 приходит в равновесие с H_2CO_3 и продуктами ее диссоциации в водных растворах, сравнительно мала, что позволяет различать H_2CO_3 и слабо гидратированную $\text{CO}_2(\text{aq})$. Это медленное установление равновесия имеет большое физиологическое значение и очень важно в биологической, аналитической и промышленной химии. Эту реакцию можно наглядно показать добавлением насыщенного водного раствора CO_2 и разбавленного раствора уксусной кислоты к разбавленным растворам NaOH , содержащим в качестве индикатора фенолфталеин. Нейтрализация уксусной кислоты происходит мгновенно, тогда как нейтрализация, т. е. смещение равновесия, в случае CO_2 требует нескольких секунд для обесцвечивания раствора [9].

Нейтрализация CO_2 происходит двумя путями. В случае $\text{pH} < 8$ основное направление реакции — непосредственная гидратация

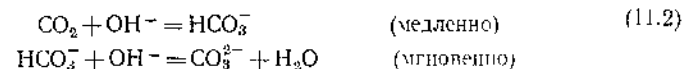


Константа скорости реакции подчиняется уравнению первого порядка

$$-d(\text{CO}_2)/dt = k_{\text{CO}_2}(\text{CO}_2) \quad k_{\text{CO}_2} = 0,03 \text{ сек}^{-1}$$

При $\text{pH} > 10$ преобладающей реакцией является прямое взаимодей-

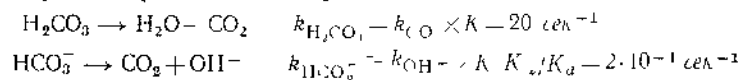
ствие CO_2 и OH^-



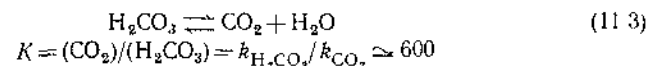
Этот процесс подчиняется иному закону скорости реакции

$$-d(\text{CO}_2)/dt = k_{\text{OH}}(\text{OH}^-)(\text{CO}_2) \quad k_{\text{OH}} = 8500 \text{ сек}^{-1}(\text{моль/l})^{-1}$$

Это можно интерпретировать просто как результат основного катализа (11.1). В области pH 8—10 важны оба механизма превращений; каждой реакции гидратации (11.1, 11.2) отвечает соответствующая реакция дегидратации:



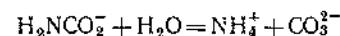
Поэтому для равновесия



из уравнения (11.3) следует, что истинная константа ионизации H_2CO_3 K_a , как отмечено выше, имеет большую величину, чем кажущаяся.

Эфират H_2CO_3 образуется [10] при взаимодействии HCl с Na_2CO_3 в диметиловом эфире при низкой температуре. Получающееся при этом кристаллическое вещество (т. пл. -47°) разлагается при 5° и, вероятно, представляет собой $\text{OC}(\text{OH})_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$.

Карбаминую кислоту, которую называют также аминомуравьиной кислотой $\text{O}=\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$, можно считать производной угольной кислоты, образованной замещением OH -группы на NH_2 -группу. Это только один из примеров существования соединений, которые можно вывести таким способом. Фактически группы NH_2 и OH^- изоструктурны и имеют примерно тот же размер, поэтому они часто дают изоструктурные соединения. Если в угольной кислоте вторую OH -группу заменить на NH_2 , то в результате образуется мочевина. Карбаминная кислота неизвестна в свободном состоянии, тем не менее известны ее соли, каждая из которых неустойчива в водных растворах вследствие гидролиза

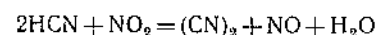


11.5. Соединения с C—N-связями. Цианиды и родственные им соединения

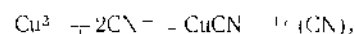
Важной областью «неорганической» химии углерода является класс соединений с C—N-связями. Наиболее важными из них являются цианид-, цианат- и тиоцианат-ионы, а также их производные.

Можно рассмотреть многие такие соединения, как, например, псевдогалогены и псевдогалогениды (см. разд. 22.2), однако аналогично, вполне пригодную для дициана $(\text{CN})_2$, нельзя обнаружить в других случаях.

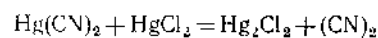
1. **Дициан.** Это соединение представляет собой легко воспламеняющийся газ, устойчивый вопреки термодинамическим факторам, поскольку энтальпия его образования -71 ккал/моль. Дициан можно получить непосредственным окислением HCN в газовой фазе воздухом над серебряным катализатором, действием Cl_2 в присутствии активированного угля или кварца или же действием NO_2 в присутствии кальциевых стекол. Последняя реакция позволяет возвращать NO_2 [11] в первоначальный цикл.



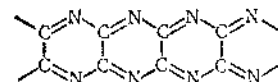
Помимо этого, дициан можно получить окислением цианид-иона в водном растворе, если использовать Cu^{2+} (ср. реакцию $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$)



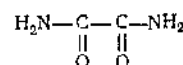
или подкисленным раствором персульфата. Наиболее простым методом получения сухого $(\text{CN})_2$ служит нагревание смеси сулемы с цианидом ртути [11]



Наряду с цианом при этой реакции образуется также небольшое количество парациана $(\text{CN})_n$. В чистом виде $(\text{CN})_2$ устойчив [12], загрязненный же газ при $300-500^\circ$ может полимеризоваться с образованием твердого полимера, который при $800-850^\circ$ превращается в $(\text{CN})_2$, а при более высокой температуре разрушается. Строение $(\text{CN})_n$, основанное на данных ИК-спектроскопии, можно представить схемой 11.XIII



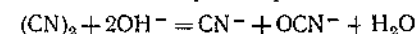
11.XIII



11.XIV

Дициан медленно гидролизует водой, при этом он частично дает соединение 11.XIV, которое свидетельствует о том, что порядок атомов в исходном веществе должен быть NCCN. Этот вывод полностью подтверждается результатами физических исследований, особенно структурными исследованиями, в результате которых получены следующие данные: молекула дициана симметрична и линейна, причем расстояние C—C равно 1,37 Å и расстояние C—N равно 1,13 Å. В этом случае расстояние C—C незначительно меньше обычного расстояния (1,40 Å) для простой связи между двумя атомами

углерода, которые находятся в *sp*-гибридном состоянии. Вследствие этого каноническая форма $:\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}:$ обеспечивает вполне удобное и разумное изображение электронной структуры. Дициан диссоциирует с образованием CN-радикалов; помимо этого, сходство с свободными галогенами обнаруживается в диспропорционировании молекул исходного вещества в растворителях основного характера



С термодинамической точки зрения эта реакция может протекать в кислом растворе, однако достаточно быстро она идет лишь в щелочной среде. Дициан вступает в большое число разнообразных реакций (некоторые из них приведены на рис. 11.4).

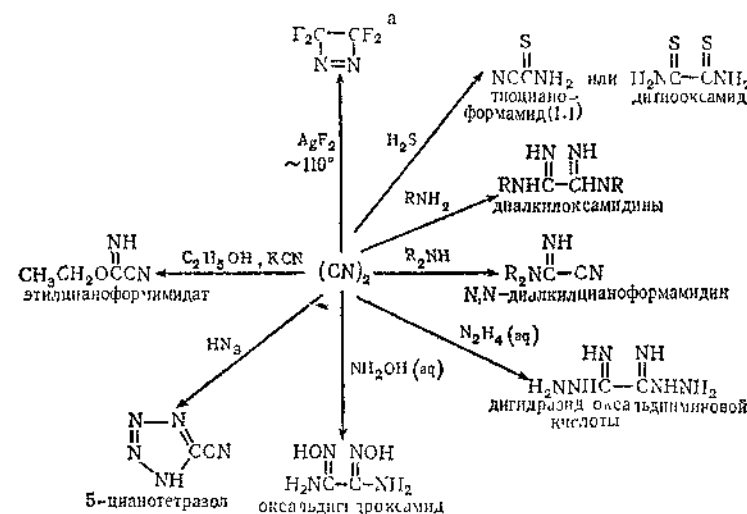


Рис. 11.4. Некоторые реакции с участием дициана.

Можно получить также и другие продукты при фторировании, например $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$, см. Emeleus H J., Hurst G L, J. Chem. Soc., 1964 396

Из уравнений реакций становится очевидным, что стехиометрическая смесь O_2 и $(\text{CN})_2$ может гореть, давая чрезвычайно горячее пламя (около 5050°K).

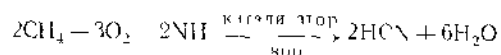
2. **Цианистый водород.** Это соединение HCN, подобно галогеноводородам, является ковалентным молекулярным веществом, которое диссоциирует в водном растворе.

Цианистый водород крайне ядовит. Он представляет собой бесцветный газ, его можно получить при обработке цианидов кислотами. Синильная кислота HCN конденсируется при $25,6^\circ$ в виде жидкости с очень высокой диэлектрической проницаемостью (107 при 25°). В данном случае, так же как и в аналогичном случае, например для воды, высокая диэлектрическая проницаемость

обусловлена ассоциацией довольно полярных молекул в результате образования водородных связей. Жидкая HCN неустойчива и в отсутствие стабилизаторов склонна к полимеризации. Было обнаружено, что один из полимеров в твердом состоянии представляет собой диаминомалеонитрил, в присутствии воды и следов аммиака HCN может полимеризоваться при повышенном давлении в имеющую большое биохимическое значение молекулу — аденин. В водном растворе HCN является слабой кислотой ($K = 2,1 \cdot 10^{-9}$), вследствие чего растворимые цианиды гидролизуются в водном растворе

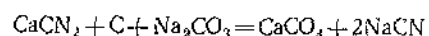


Несмотря на то что HCN была первоначально получена действием кислот на цианиды и извлечением из коксового газа, в настоящее время в промышленности ее получают каталитическим окислением смеси CH_4 и NH_3 в результате высокоэкзотермической (113,3 ккал/моль) реакции [13]

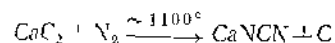


HCN используют для получения нитрила адипиновой кислоты (для производства найлона) и в синтезе акрилонитрила по реакции с ацетиленом в присутствии водного раствора хлоридов меди(I) и аммония в качестве катализатора

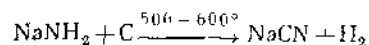
3 **Цианиды.** Цианид натрия получают сплавлением цианамид кальция с углем и карбонатом натрия



Цианид выщелачивают водой. Цианамид кальция, загрязненный CaO , CaC_2 , Si и т. д., получают реакцией



Линейный цианамид по изоструктурен и изоэлектронен CO_2 . Сам цианамид H_2NCN можно получить из тиомочевины действием на нее окисью ртути HgO или подкислением CaNCN . Промышленный продукт представляет собой димер $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})\text{NHCN}$, который также содержит большое количество таутомера, имеющего замещенную карбодимидную группу $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{N}=\text{C}=\text{NH}$. Кроме того, цианид натрия можно получить реакцией

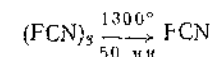


В кристаллических щелочных цианидах CN^- -ион при нормальной температуре свободно вращается, и вследствие этого его можно

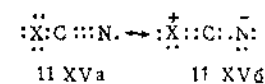
считать шаром с радиусом 1,92 Å. В результате, например, NaCN имеет такую же структуру, как и NaCl.

Известно большое число солей, образованных CN^- , причем соли Ag^+ , Hg^+ и Pb^{++} чрезвычайно мало растворимы. Цианид ртути $\text{Hg}(\text{CN})_2$ получают обработкой HgSO_4 цианидом натрия с последующей экстракцией $\text{Hg}(\text{CN})_2$ этанолом; $\text{Hg}(\text{CN})_2$ умеренно растворим в воде и не диссоциирует на ионы. Цианид-ион имеет большое значение в качестве лиганда, и существует большое число цианидных комплексов переходных металлов, Zn, Cd, Hg и т. д., некоторые из них, подобно $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ и $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, имеют важное значение в технике. Помимо этого, цианидные комплексы применяют в аналитической химии. Иногда эти комплексы напоминают галогено-комплексы, например $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ и HgCl_4^{2-} , однако существуют и другие типы комплексов, которые подробно будут рассмотрены в дальнейшем (разд. 27.7). Только в одном отношении CN не имеет никакого сходства с галогенами, а именно он образует относительно небольшое число ковалентных соединений с неметаллами, это может быть обусловлено отсутствием попыток их получения, а не какой-то свойственной им малой стабильностью.

4. **Галогенцианы.** Хорошо известны соединения CN с галогенами (галогенцианы или цианогалогены). Совсем недавно путем крекинга фторангидрида циануровой кислоты (при фторировании хлорангидрида циануровой кислоты) был получен FCN [14]

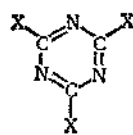


FCN устойчив в виде газа (т. кип. -46°) в течение нескольких недель, но полимеризуется в жидком состоянии при 25° и может взрываться. ClCN и BrCN получают обработкой водных растворов цианидов хлором или бромом, в то время как ICN получают обработкой сухого цианида, обычно $\text{Hg}(\text{CN})_2$, иодом. ClCN , BrCN и ICN — довольно летучие соединения, которые ведут себя подобно свободным галогенам и другим галогеноподобным соединениям. Эти молекулы линейны, и важным каноническим представлением валентной связи их электронных структур являются формулы 11.XVa, 11.XVб, причем 11.XVб приобретает все большее значение с возрастанием электроположительного характера галогена

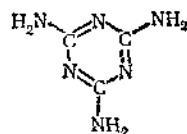


Подобно HCN, галогенцианы склонны к полимеризации и образуют тримерные галогенангидриды циануровой кислоты, которые

также имеют циклические структуры, подобные 11.XVI

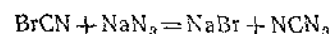


11.XVI



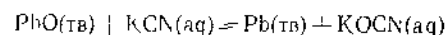
11.XVII

Амид (11.XVII), меламин, можно получить полимеризацией цианамидов. Существуют и соединения CN с другими галогеноподобными радикалами типа NCN_g , который образуется в результате реакции



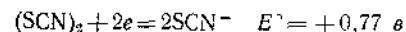
5. Цианаты и аналогичные им ионные соединения S, Se и Te.

Цианат-ион OCN^- получают окислением в мягких условиях водных растворов цианидов, например реакцией



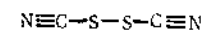
Цианат-ион имеет линейное строение. Свободная кислота, для которой $K = 1,2 \cdot 10^{-4}$, разрушается в растворе с образованием NH_3 , H_2O и CO_2 . Почти нет данных о существовании $(\text{OCN})_2$, однако известны ковалентные соединения типа P(OCN)_3 и некоторые комплексы металлов. Эти соединения обычно получают из галогенидов взаимодействием с AgOCN в бензоле или NH_4OCN в ацетонитриле или в жидкой SO_2 . В таких соединениях или комплексах с другими атомами могут быть связаны либо атом O, либо N из OCN . Это положение справедливо и для иона SCN^- . В общем оказывается, что большинство неметаллов связаны по атому азота.

Тиоцианаты получают сплавлением цианидов щелочных металлов с серой; реакция серы с цианидом калия протекает быстро и количественно, причем серу, растворенную в бензоле или ацетоне, можно оттитровать раствором KCN в изопропанол, используя в качестве индикатора бромтимоловый синий. Окислением водного раствора тиоцианатов при помощи $\text{Pb(O}_2\text{CMe)}_4$ или MnO_2 получают тиоциан:

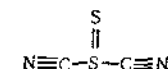


Очевидно, $(\text{SCN})_2$ существует в некоторых растворителях в виде димера [15], но в свободном состоянии он быстро и необратимо полимеризуется в красно-кирпичный паратиоциан $(\text{SCN})_n$, структура которого неизвестна. Химические данные, довольно неубедительные, свидетельствуют о том, что димер может иметь скорее

структуру 11.XVIIa, чем 11.XVIIб



11.XVIIa

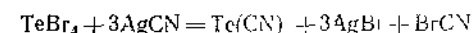


11.XVIIб

Тиоцианат-ион SCN^- гораздо более важен, чем его родоначальник псевдогалоген $(\text{SCN})_2$. Убедительно показано, что он имеет структуру SCN , но вопрос о его линейности окончательно не решен. SCN^- является хорошим лигандом, и известны многочисленные тиоцианатные комплексы, которые обычно стехиометрически аналогичны галогено-комплексам.

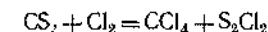
Селеноциан получают в виде желтого порошка окислением SeCN^- иодом или $\text{Pb(O}_2\text{CMe)}_4$. Он довольно устойчив в сухом виде и в вакууме, но в других условиях полимеризуется в красное вещество. В бензоле $(\text{SeCN})_2$ представляет собой димер. Известны ионные и ковалентные селеноцианаты и различные металлические комплексы.

По-видимому, нет никаких данных [16] о существовании TeCN^- -иона, хотя существует соединение Te(CN)_2 ; его получают типичной реакцией образования цианидов, цианатов или тиоцианатов неметаллических элементов, а именно взаимодействием соединения галогена с AgCN в бензоле



11.6. Соединения с C—S-связями

Сероуглерод получают в больших количествах прямым взаимодействием элементов в свободном виде в форме бледно-желтой жидкости, которую широко используют в качестве растворителя. Его также используют для получения четыреххлористого углерода



Аналогичный диселенид получают действием CH_2Cl_2 на расплавленный селен; он имеет более неприятный запах, чем CS_2 , но в отличие от него не воспламеняется.

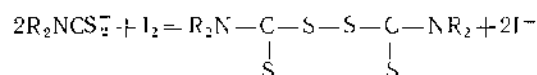
Действие водного раствора аммиака на CS_2 дает красный раствор, из которого можно получить оранжевые и желтые кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_4$. Действие спиртового раствора HCl на тиокарбонат дает кислоту H_2CS_3 , которая представляет собой красную жидкость.

Если CS_2 обработать различными первичными или вторичными аминами в растворе едкого натра, то при этом образуются

дитиокарбаматы общей формулы II.XVIII, эти растворимые соли образуют большое число комплексов с металлами и имеют большое промышленное значение в качестве катализаторов вулканизации каучука. Если вместо аминов используют алкоголяты натрия, то получают ксантогенаты (II.XIX) с аналогичными свойствами



При действии на водные растворы щелочных солей алкил- или диалкилдитиокарбаматов окислителей, подобных Cl_2 , I_2 , $S_2O_8^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ или H_2O_2 , образуется *дисульфид тиомочевины*



Наиболее обычное соединение — дисульфид тетраметилтиомочевины — является окислителем, и при нагревании оно дает радикалы, которые действуют как инициаторы полимеризации, а также претерпевает другие необычные реакции.

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

11.7. Общий обзор типов металлоорганических соединений

Металлоорганическими соединениями называют соединения, в которых атомы углерода органических групп непосредственно связаны с атомами металлов. Поэтому в этот класс не включают соединения, в которых атом углерода связан с металлом через какой-либо другой элемент, например кислород, азот или серу. Например, считают, что $(C_5H_7O)_4Ti$ не является металлоорганическим соединением, тогда как $C_6H_5Ti(OC_3H_7)_3$, в котором есть одна прямая связь металл — углерод, относится к типичным металлоорганическим соединениям. Поскольку органические группы могут быть связаны через атом углерода тем или иным образом фактически с атомами всех элементов, за исключением инертных газов, то термин «металлоорганический» не определен достаточно четко и органические соединения явно неметаллических элементов типа B, P и Si часто включают в этот класс. Специфические соединения будут рассмотрены в разделах, посвященных химии отдельных элементов, поскольку считают, что органические производные являются такой же характеристикой любого элемента, как его соединения с галогенами или окислы.

Однако здесь уместно сделать несколько общих замечаний по разным типам соединений.

1. *Ионные соединения электроположительных металлов.* Органические соединения высокоэлектроположительных металлов обычно по своему характеру имеют ионное строение. Так, производные щелочных металлов, за исключением производных лития (которые по своему характеру в заметной мере ковалентны, стр. 63), нерастворимы в углеводородах и довольно чувствительны к воздуху, воде и т. д. Щелочноземельные металлы Ca, Sr и Ba дают плохо охарактеризованные вещества, которые даже более реакционноспособны и неустойчивы, чем производные щелочных металлов. Устойчивость и реакционная способность ионных соединений определяются частично стабильностью органического аниона. Соединения, содержащие нестабильные анионы (например, C_nH_{2n+1}), обычно высоко реакционны, часто неустойчивы, и их трудно выделить. Однако в тех случаях, когда существуют достаточно устойчивые анионы, металлические производные являются более устойчивыми, хотя все же очень реакционноспособными (например, $(C_6H_5)_3C^- Na^+$ и $(C_5H_7^-)_2Ca^{2+}$). Единственными органическими производными этого типа таких высокоэлектроположительных элементов, как скандий и лантаниды, являются соединения с цикlopentadiенильным ионом, например $(C_5H_5)_3Nd$.

2. *σ-Связанные соединения.* Органические соединения, в которых органический остаток связан с металлом нормальной двухэлектронной ковалентной связью (хотя в некоторых случаях с заметным ионным характером), образует большинство металлов с низкой электроположительностью и, конечно, неметаллические элементы. В этих случаях применимы правила нормальной валентности и возможно частичное замещение в галогенидах, гидроокислах и т. д. органическими группами, как в случае $(CH_3)_3SnCl$, CH_3SnCl_3 и пр. В большинстве этих соединений связь преимущественно ковалентная, и химия их подобна органической, хотя есть много различий в деталях, обусловленных такими факторами, как использование высоких *d*-орбиталей или донорного поведения, как в R_4Si , R_3P , R_2S и т. д., наличие незаполненных валентных уровней или координационная ненасыщенность, как в R_3B или R_2Zn , и влияние различия в полярности связей $M-C$ и $C-C$.

Долгое время полагали, что атомы переходных металлов *d*-типа не могут, за исключением нескольких случаев, образовывать связь с атомом углерода. Эта точка зрения не выдержала испытания временем (см. гл. 28). Хотя описано очень мало бинарных органических соединений (R_nM), однако в настоящее время твердо установлено, что соединения с σ-связью могут быть образованы и переходными элементами при условии, что в молекуле имеются другие лиганды, хотя обычно не всегда с характером π-связывающих

лигандов. Первая широко известная группа соединений этого типа содержит π - C_5H_5 и CO-группы, например π - $C_5H_5Mo(CO)_3C_2H_5$, однако в настоящее время описано и несколько других типов

3 Соединения с неклассическими связями В области металлорганических соединений имеются некоторые, весьма актуальные проблемы, поскольку существует несколько классов соединений, структуры которых являются неожиданными и новыми и которые нельзя обсуждать на основе обычных валентных представлений. Наиболее важны из них следующие

Алкильные соединения с мостиковыми связями К этому типу соединений принадлежат полимерные алкильные производные Li, Be и Al

Сандвичевые соединения Это соединения, у которых делокализованная «ароматическая» циклическая система связана симметрично с переходным металлом, так что все расстояния M—C одинаковы. В этих соединениях происходит перекрывание π -электронной плотности колец и определенных d -орбитали металла. Основу класса составляют соединения, в которых циклопентадиенильное, бензольное и тропиловое ядро связано с металлом. Название «сэндвич» было впервые использовано в связи со структурой молекулы, известной в настоящее время под названием ферроцен $C_{10}H_{10}Fe$, в которой атом железа лежит между двумя плоскими C_5H_5 -кольцами. В случае циклопентадиенильного радикала приставку π используют для обозначения симметричной связи и для того, чтобы отличить σ -связанные C_5H_5 -группы

Олефиновые и ацетиленовые соединения. Эти соединения, подобно обсуждаемым в предыдущем параграфе, являются типичными для переходных металлов. Они образуются также за счет перекрывания π -электронной плотности углеводорода с d -орбиталями металла. Олефины разных типов и ацетилены можно непосредственно связать с атомом металла. Кроме того, ацетилены могут реагировать с карбонилами металлов, причем ацетиленовая группа видоизменяется, реагируя, например, с окисью углерода и образуя хиноновые, циклопентадиеноновые и их лактонные группировки, которые дают связи с атомом металла. Некоторые карбанионы или карбониевые ионы, образованные из олефинов, например аллил-ион $H_2C=CH-CH_2^+$, дают с ионами металлов соединения, в которых связь делокализована.

Поскольку сандвичевые, олефиновые и ацетиленовые соединения являются специфическими для переходных металлов, а связь в них образуется за счет особых свойств d -орбиталей, эти типы соединений будут обсуждены отдельно в гл. 28

Мостиковые соединения удобно рассмотреть в данной главе.

11.8. Мостиковые алкильные электронодефицитные соединения

Элементы B, Al, Ga, In и Tl образуют довольно устойчивые, но реакционноспособные алкильные и арильные производные. Самым поразительным свойством соединений этой группы является способность к димеризации низших алкилов алюминия.

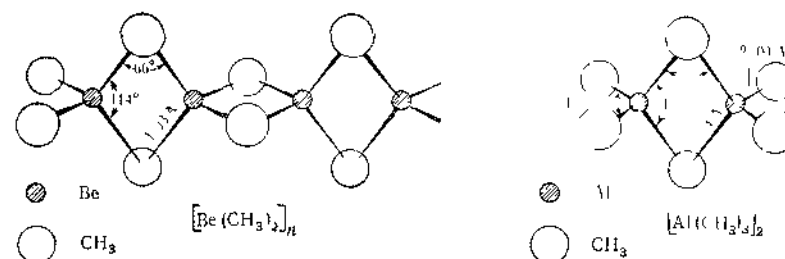


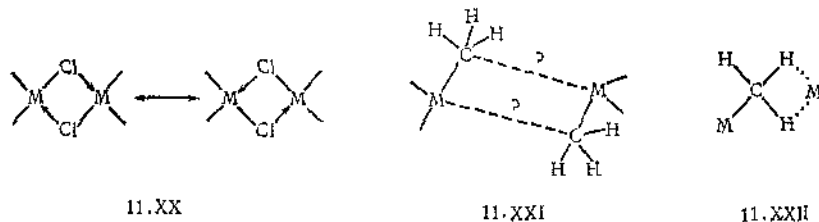
Рис. 11.5. Структуры $[Be(CH_3)_2]_n$ и $[Al(CH_3)_3]_2$, установленные рентгенографически.

Триалкилы B, Ga, In и Tl мономерны в газовой фазе и в растворе [17]. Триметилиндий, хотя и мономерен в растворе, в твердом состоянии, по-видимому, ассоциирован, структура его при этом сложна: тетрамерные частицы связываются между собой довольно длинными связями. В отличие от металлов мостиков в $Be(CH_3)_2$ или $Al_2(CH_3)_6$ мостики в $CH_3 \cdot In-CH_3$ асимметричны. Причины такого исключительного поведения не совсем понятны.

Триметилалюминий (жидкость) представляет собой димер $Al_2(CH_3)_6$ в бензоле и заметно димеризован в газовой фазе. Триметилалюминий и три-*n*-пропилалюминий также являются димерами в бензоле, но еще более диссоциированы в газовой фазе, чем $Al_2(CH_3)_6$. Триизопропилалюминий мономерен в бензольном растворе. Вероятно, в последнем случае димеризации мешают пространственные факторы (или, может быть, это не зависит от характера мостиковой связи). На рис. 11.5 показаны структуры $[Be(CH_3)_2]_n$ и $[Al(CH_3)_3]_2$. Важной особенностью этих структур является образование мостиков метильными группами.

Следует отметить, что хотя эти структуры геометрически аналогичны структурам соответствующих хлоридов, природа мостикового связывания должна быть существенно другой. Поскольку в хлоридах нет электронной недостаточности, можно считать, что равенство

мостиковых связей обуславливается резонансом типа 11.XX



В случае метильных мостиковых соединений для образования четырех электронных пар связи недостаточно имеющихся электронов. При попытке представить классические льюисовские структуры автору удалось остановиться только на структуре, соответствующей формуле 11.XXI, в которой знаки вопроса означают, что в рамках классической теории валентности, которая признает только двухцентровые связи, невозможно объяснить добавочные металл-углеродные связи. Одно время обсуждались структуры типа 11.XXII, но связи в них обозначали пунктирными линиями, т. е. подразумевалось, что характер взаимодействия водород — металл остается неясным. Опубликованные в настоящее время данные по структурам, конечно, исключают любые такие представления, поскольку было показано, что группировки $M-C-M$ являются симметричными.

Решение проблемы метильных мостиков лежит в признании многоцентровой связи, как в случае боранов (гл. 10). Например, предполагается, что в $[Al(CH_3)_2]_2$ каждый атом алюминия гибридизуется, в некотором смысле приближаясь, хотя и не точно, к тетраэдрической sp^3 -гибридизации. Затем он использует две такие орбитали и два своих электрона и образует две нормальные двухцентровые связи с концевыми метильными группами. В таком случае фрагменты $Al(CH_3)_2$ имеют две гибридные орбитали и один электрон, способный к образованию дальнейшей связи. Мостиковые метильные группы являются обычными метильными группами и поэтому имеют пустую приблизительно sp^3 -гибридную орбиталь и один электрон для связи. Эти фрагменты затем сочетаются почти тем же способом, как $2BH_2\cdot$ и $2H\cdot$ в B_2H_6 . Орбиталь метила и одна орбиталь от каждого атома алюминия перекрываются и образуют трехцентровую орбиталь связи, которую затем заселяют два электрона. На рис. 11.6 дана схема перекрывания этих орбиталей. Рассмотрение рис. 11.5 показывает, что углы металл—углерод—металл довольно малы, а именно составляют 70 и 66°. Из рис. 11.6 можно понять причины этого: гибридная орбиталь углерода направляется и концентрируется довольно строго вдоль оси C—C, следовательно, чтобы орбитали алюминия перекрылись с гибридной орбиталью углерода,

оси его орбитали не должны образовывать слишком большой угол с осью C—C. Поэтому углы Al—C—Al и Be—C—Be не большие. В $[Be(CH_3)_2]_n$ все метилы являются мостиковыми и природа этой связи в принципе точно такая же, как в димере триметилалюминия. Следует отметить, что орбитали металла, как показано на рис. 11.6, без сомнения, в некоторой степени перекрывают одна другую. Фактически это означает, что есть некоторая прямая связь металл — металл. Вероятно, в соответствии с имеющейся точкой зрения этот фактор не является определяющим в мостиковой связи.

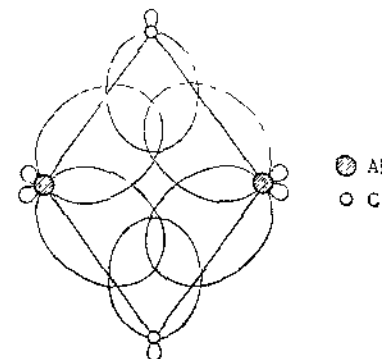
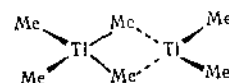


Рис. 11.6. Перекрывание орбиталей в $[Al(CH_3)_2]_2$.

Тот странный факт, что ни одно из алкильных производных элементов III группы, за исключением алкильных соединений алюминия, не димеризуется (в то время как $GaMe_2$ в газовой фазе и в виде чистой жидкости несомненно мономерен [18], $GaEt_2$ и тривинилгаллий в растворе, по-видимому, являются димерами), все еще удовлетворительно не объяснен. Было выдвинуто предположение, что для тяжелых металлов малые углы M—C—M, требуя гарантированного, хорошего перекрывания, создавали бы большое отталкивание между объемистыми атомами металла, однако это не объясняет, почему $B(CH_3)_2$ не димеризуется, особенно ввиду того, что водородные мостики очень важны в боранах.

Вообще алкильные мостиковые частицы рассматривают как переходные состояния в реакциях обмена некоторых алкильных производных металлов, поэтому реакция обмена аналогична процессу обмена, происходящему в тех реакциях галогенидов, где имеются мостиковые атомы галогена (ср. стр. 91); таким образом, в соответствии с данными ЯМР даже Al_2Me_6 при комнатной температуре в растворе алифатического углеводорода претерпевает обмен путем диссоциации, и два пика, отнесенные к концевой и мостиковой метильным группам, видны только при -75° . Аналогично

спектры протонного резонанса для алкильного обмена $ZnMe_2$ с $CdMe_2$ и алкильных соединений таллия также обнаруживают быстрый межмолекулярный обмен метильными группами. В $TlMe_3$ обмен происходит по второму кинетическому порядку с энергией активации $6,3 \pm 0,5$ ккал/моль, при 25° наблюдается только один резонансный пик, а при низких температурах сигнал разрешается в два резонансных пика, причем один из них относится к концевым, а другой к мостиковым метильным группам мостикового промежуточного соединения (II.XXIII)



II.XXIII

В смеси $TlMe_3$ и $TlEt_3$ также происходит обмен, но при низких температурах $TlMeEt_2$ и $TlMe_2Et$ существуют независимо. В донорном растворителе NMe_3 скорость обмена замедляется вследствие образования пепричного комплекса Me_3TlNMe_3 , а для $TlPh_3$ обмен задерживается образованием устойчивого выделяемого комплекса Ph_3TlNMe_3 [19].

11.9. Углеродные «комплексы»

Известно несколько органических комплексов окиси углерода с переходными металлами, в которых, по-видимому, атом C связан с четырьмя атомами металла. Однако имеется и другая, необычная группа соединений, а именно комплексные ионы типа $[CH_3diars]^{2+}$ и $[Cdiars_2]^{4+}$, которые можно получить в виде белых кристаллических галогенидных соединений или перхлоратов [20]. Их можно получить, например, прямым взаимодействием, т. е.



Несмотря на то что эти ионы можно рассматривать как карбониевые ионы C^{4+} , стабилизированные координацией $As \rightarrow C$, это, по-видимому, несколько точнее, а связи $As-C$, вероятно, почти такие же, как в $AsMe_3$; комплексы устойчивы, наверное, из-за большого размера и способности распределять положительный заряд на большой поверхности. В принципе эти углеродные комплексы аналогичны комплексам начального ряда $[H_2B(diary)]^+$ или $[H_2B(AsMe_3)_2]^+$ [21].

Литература

- Brotherton T. K., Lynn J. W., Chem. Revs., 59, 841 (1959).
Дициан и его химия.
Coates G. E., Organometallic Compounds, 2nd ed., Methuen, London, 1960.
Хорошее общее руководство, в котором, однако, не рассмотрены соединения кремния, фосфора и мышьяка.
Croft R. C., Quart. Revs. (London), 14, 1 (1960).
Соединения внедрения в графите.
Ford-Smith M. H., The Chemistry of Complex Cyanides II M. Stationery Office, London, 1964.
Обзор литературы.
Hall, Tracy H., J. Chem. Educ., 38, 481 (1961).
Обзор по получению этанола.
Hennig G. R., Progr. Inorg. Chem., 1, 125 (1959).
Химия графита и его соединений.
Hine J., Divalent Carbon, Ronald Press, New York, 1964.
Метилены и другие карбены.
Kerr D. M., J. Chem. Educ., 37, 14 (1960).
Хороший обзор по гидратации CO_2 , равновесие CO_2 — карбонаты и кинетика.
Кирмсе В., Химия карбенов, перевод с англ., «Мир», М., 1967.
Metal-Organic Compounds (Advances in Chemistry Series, № 23). American Chemical Society, Washington, D. C., 1959.
Сборник различных статей, в том числе по приготовлению литийорганических, борорганических, алюминийорганических и других соединений.
Рохов Е. Г., Херд Д. Т., Льюис Р. Н., Химия металлорганических соединений, перевод с англ., ИЛ, М., 1963.
Общее руководство.
Rüdorff W., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 2, 224 (1959).
Химия соединений графита.
Rüdorff W. et al., Angew. Chem. (Internat.), 2, 67 (1963).
Обзор реакций графита с хлоридами металлов.
Seayfurth D., King R. B., Annual Surveys of Organometallic Chemistry, 1964 et seq., Elsevier, New York.
Обзоры и критическое рассмотрение работ по химии переходных и непере-ходных металлов.
Skinner H. A., Adv. Organometal. Chem., 2, 49 (1965).
Прочность металл-углеродной связи; приведено большое число данных.
Tee P. A. H., Tonge B. L., J. Chem. Educ., 40, 117 (1963).
Хороший краткий обзор по графиту и его соединениям.
Thorn G. D., Ludwig R. A., The Dithiocarbamates and Related Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1962.
Tolansky S., History and Uses of Diamond, Methuen, London, 1962.
Ubbelohde A. R. J. P., Lewis F. A., Graphite and Its Crystal Compounds, Oxford University Press, 1961.
Williams H. E., Cyanogen Compounds, 2nd ed., Arnold, London, 1948.
Детальное рассмотрение большинства C — N-соединений, включая цианиды.
«Химия металлорганических соединений» п/ред. Г. Цейсса, перев. с англ., «Мир», М., 1964.
Сборник обзорных статей по металл-углеродным связям, винильным производным металлов, алюминийорганическим соединениям, циклопентадиенильным соединениям металлов, алкильным соединениям переходных металлов и карбонилам металлов.

1. Chinopoulos E., Chem. Rev., 63, 235 (1963), Kirmse W., Progr. Org. Chem., 6, 164 (1964).
2. Anst R. B., Drickamer H. G., Science, 140, 817 (1963).
3. Atoji M., J. Chem. Phys., 35, 1950 (1961).
4. Atoji M., Williams D. E., J. Chem. Phys., 35, 1960 (1961).
5. Weiss E., Büchner W., Helv. Chim. Acta, 46, 1121 (1963).
6. Lafferty W. J., Maki A. G., Plyler F. K., J. Chem. Phys., 40, 224 (1961).
7. Blake A. R., J. Chem. Soc., 1965, 3866 и литература к этой статье.
8. Glick M. D., Downs G. L., Dahl I. T., Inorg. Chem., 3, 1712 (1964).
9. Jones P., Haggett M. J., Longridge J. L., J. Chem. Educ., 41, 610 (1964).
10. Gattow G., Gerwath U., Angew. Chem. (Internat.), 4, 119 (1965).
11. Pierce W. F., Sandner W. J., Ind. Eng. Chem., 53, 985 (1961).
12. Cullis C. F., Yates J. G., J. Chem. Soc., 1964, 2833.
13. Sherwood P. W., Petroleum Processing, 9, 384 (1954).
14. Fawcett F. S., Lipscomb R. D., J. Am. Chem. Soc., 86, 2576 (1964).
15. Seel F., Chem. Ber., 86, 1107 (1953).
16. Greenwood N. N., Little R., Sprague M. J., J. Chem. Soc., 1964, 1292.
17. Muller N., Olermat A. I., Inorg. Chem., 4, 296 (1965).
18. Coates G. E., Downs A. I., J. Chem. Soc., 1963, 3353; Hull J. R., Woodward I. A., Llewellyn E. A. V., Spectrochim. Acta, 20, 1249 (1964).
19. Maher I. P., Evans D. F., J. Chem. Soc., 1963, 5534.
20. Zollinger P. N., Naylor R. S., Tobe M. L., Nature, 201, 1322 (1964).
21. Miller N. E., Muetterties E. I., J. Am. Chem. Soc., 86, 1033 (1964).

12

АЗОТ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

12.1. Введение

Электронная структура атома азота в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^3$ с тремя $2p$ -электронами с неспаренными спинами, занимающими p_x , p_y и p_z -орбитали. Азот образует чрезвычайно широкий круг соединений, большинство из которых следует рассматривать скорее как органические, чем неорганические вещества. В своих соединениях азот является одним из наиболее электроотрицательных элементов, в этом отношении его превосходят только кислород и фтор.

Атом азота имеет пять валентных электронов, и завершённый октет может быть достигнут разными способами:

1. *Присоединением электронов с образованием нитрид-иона N^{3-} .* Этот ион существует только в соподобных нитридах наиболее электроположительных элементов, например в Li_3N .

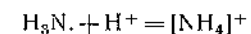
Существует также много других нитридов, но они не являются ионными соединениями и не содержат нитрид-иона. В дальнейшем в этой главе нитриды будут рассмотрены более подробно.

2. *Образованием двухэлектронных связей.* Октет может быть завершён образованием или трех простых связей, как в NH_3 или NF_3 , или кратных связей, как в самой молекуле азота $:N \equiv N:$, азосоединениях $—\ddot{N}=\ddot{N}—$, нитро-соединениях $R-NO_2$ и т. д.

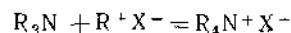
3. *Образованием двухэлектронных связей и одновременным присоединением электрона.* Таким способом завершённый октет достигается в ионах, подобных амид-иону NH_2^- и имид-иону NH^- .

4. *Образованием двухэлектронных связей с одновременной потерей электрона.* Атом азота может образовывать четыре связи вследствие отдачи электрона, давая положительно заряженные ионы R_4N^+ , аналогичные NH_4^+ , $N_2H_5^+$ и $(C_2H_5)_4N^+$.

Иногда считают, что такие ионы образуются протонированием неподеленной пары



или в общем случае



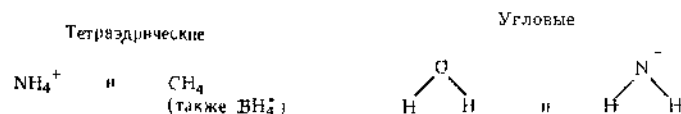
Отсутствие завершеного октета Как в молекуле NO, так и в молекуле NO₂ имеется нечетное число электронов. Следовательно, все атомы не могут завершить свои октеты. Конечно, нельзя считать, что неспаренный электрон локализован на каком-либо определенном атоме, но в молекуле как целом есть по крайней мере одна незаполненная орбиталь; удовлетворительное описание валентности таких молекул дает метод молекулярных орбиталей.

Валентность азота. Известны соединения азота во всех возможных формальных степенях окисления от —III до +V. В химии азота и вообще в химии ковалентных соединений концепция степени окисления является только формальностью, полезной, например, при составлении уравнений, но ее нельзя принимать буквально. Различные формальные степени окисления возникают *только* вследствие образования ковалентной связи атома азота, и нет никаких оснований считать атом азота катионом с положительной или анионом с отрицательной степенью окисления. Положительные степени окисления азот проявляет в соединениях с кислородом и фтором (конечно, исключительно благодаря произвольному предположению, что O и F имеют только отрицательные степени окисления). Некоторыми примерами таких соединений в разных степенях окисления являются N₂O₅ (+V), NO₂ (+IV), HNO₃ (+III), NO (+II), N₂O (+I), N₂O (0), NH₂OH (—I), N₂H₄ (—II), NH₃ (—III).

12.2. Типы ковалентности в соединениях азота; стереохимия

Подобно атомам других элементов второго периода, атом азота имеет только четыре орбитали, пригодные для образования связи, он может образовывать максимально четыре связи. Однако поскольку образование трех двухэлектронных связей завершает октет :N(:R)₃ и атом азота при этом обладает неподеленной парой электронов, то четыре ковалентные связи могут образоваться только или а) благодаря координации, как в донорно-акцепторных комплексах (например, F₃B[—]—N(CH₃)₃) или в оксиях аминов (например, (CH₃)₃N⁺—O[—]), или б) вследствие отдачи электрона, как в ионах аммония. Такая потеря электрона дает конфигурацию валентного состояния азота (в виде N⁺) с четырьмя неспаренными электронами на sp³-гибридных орбиталях, аналогичных орбиталям нейтрального атома углерода, в то время как (что уже отмечено выше) присоединение электрона (например, в NH₃[—]) оставляет для образования связи только два электрона. В этом случае атом азота (в виде N[—])

изoeлектронен нейтральному атому кислорода и образующиеся связи расположены под углом. Таким образом, можно пространственно сравнивать следующие изoeлектронные молекулы и ионы:



Следует отметить, что ионы NH₄⁺, OH[—] и F[—] являются изoeлектронными и имеют сравнимые размеры. Амид-, имид- и нитрид-ионы, которые можно рассматривать как члены изoeлектронного ряда NH₄⁺, NH₃, NH₂[—], NH^{2—}, N^{3—}, существуют в виде свободных ионов только в солях наиболее электроотрицательных элементов.

Во всех соединениях азота, где его атом образует две или три связи, остаются соответственно две или одна пара несвязывающих электронов, которые также называют неподеленными парами. Как будет более детально показано в гл. 15, эти несвязывающие электронные пары оказывают существенное влияние на стереохимию. Так, для атома с заполненным октетом стереохимия зависит от пространственного распределения *четырёх* пар электронов в зависимости от того, являются ли связывающими все четыре пары электронов (как в CH₄) или же не все (как в NH₃, NH₂[—] или H₂O). Более того, неподеленные пары обуславливают другие свойства атома, у которого имеются такие пары. Чтобы проиллюстрировать важные химические следствия, определяемые наличием несвязывающих пар электронов, необходимо рассмотреть один из наиболее важных типов молекул, а именно NR₃, примерами которого являются NH₃ и амины.

Трехвалентный азот. За исключением только двух известных случаев — N(SiH₃)₃ и родственного ему соединения, которые будут рассмотрены ниже, — молекулы этого общего типа неизменно пирамидальны. Углы между связями изменяются в зависимости от групп, связанных с атомом азота.

Следует отметить, что в пирамидальных NR₃-соединениях вида NRR'R'' должны были бы существовать накладываются зеркальные изображения, т. е. оптически активные изомеры. Однако подобные оптические изомеры никогда не были выделены вследствие того, что молекулы такого типа имеют тип колебания, называемый обычно инверсией, при котором атом азота, колеблясь, проходит сквозь плоскость трех R-групп почти так же, как может выворачиваться наизнанку зонтик. Показано, что инверсия не происходит в твердом аммиаке вследствие того, что неподеленная пара электронов азота принимает участие в образовании водородной связи с другими молекулами. Чтобы атом азота проходил сквозь плоскость,

в которой расположены атомы водорода, с одной стороны на другую (скажем, от одного положения равновесия $+r_0$ к другому $-r_0$ на рис. 12.1, а), молекула должна проходить через состояние с более высокой потенциальной энергией (12.1, б). Однако этот «потенциальный энергетический барьер» при инверсии равен только 6 ккал/моль, а частота колебаний (осцилляций) $2,387013 \cdot 10^{10}$ цикл·сек $^{-1}$ в NH_3 . Более низкую, но еще достаточно высокую частоту инверсии следует ожидать в любых молекулах типа NR_3 , которая объясняет невозможность выделения оптических изомеров.

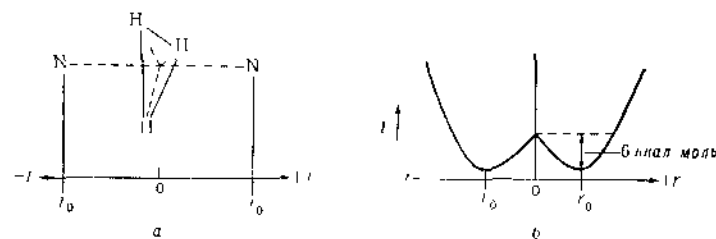


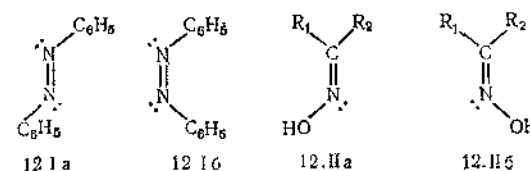
Рис. 12.1. Схема инверсии в соединениях NR_3 (см. текст).

Была проведена оценка потенциального барьера, необходимого для того, чтобы скорость взаимного превращения была достаточно низкой, и оказалось, что величина барьера должна быть по крайней мере около 20 ккал/моль.

Кратные связи в молекулах азота и его соединениях. Подобно углероду и кислороду, азот легко образует кратные связи, что отличает его от других элементов, находящихся с ним в одной подгруппе (P, As, Sb и Bi). Азот образует большой ряд соединений, не имеющих аналогий для более тяжелых соседних элементов. В то время как фосфор, мышьяк и сурьма образуют тетраэдрические молекулы P_4 , As_4 , Sb_4 , для азота характерна двухатомная молекула с кратной связью $\text{N} \equiv \text{N}$, с исключительно малым межъядерным расстоянием (1,094 Å) и очень высокой прочностью связи. Кратные связи азота уже были рассмотрены в гл. 3 с точки зрения метода ВС и МО. Азот образует кратные связи с углеродом в $-\text{C} \equiv \text{N}$ и кислородом в $:\text{N}=\text{O}$: (неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали).

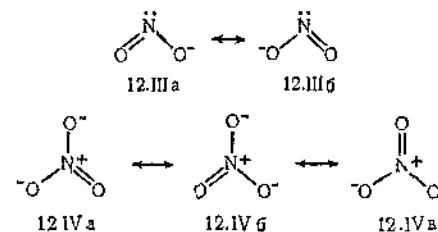
В соединениях азота с одной простой и одной двойной связью группировка $\text{X}-\text{N}=\text{Y}$ нелинейна. Это можно объяснить тем, что азот использует sp^2 -орбитали, две из которых идут на образование σ -связей с X и Y, а на третьей расположена неподеленная пара. π -Связь с Y тогда образуется за счет p_z -орбитали азота. В некоторых случаях стереоизомерия возникает вследствие нелинейности,

например, в *транс*- и *цис*-азобензолах (12.Ia и 12.Iб) и в *син*- и *анти*-оксимах (12.IIa и 12.IIб).



Эти соединения не так легко переходят одно в другое, хотя по сравнению с *цис*- и *транс*-олефинами этот переход осуществляется значительно легче.

Кратные связи также осуществляются в оксо-соединениях. Так, NO_2^- (12.III) и NO_3^- (12.IV) можно рассматривать как резонансные гибриды в методе ВС.

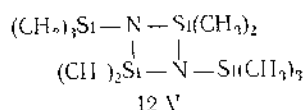


С точки зрения метода МО рассматривается существование молекулярной π -орбитали, простирающейся симметрично на весь ион и содержащей два π -электрона.

Необычный, но важный случай кратной связи встречается в триэтилсилане $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$. Это соединение отличается от триэтилamina:

а) более низкой основностью (измеряемой способностью образовывать донорно-акцепторные комплексы; например, $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}^+\text{BF}_3^-$ разлагается выше -40°) и б) *плоским*, а не пирамидальным строением. Эти факты можно объяснить, предположив, что атом азота образует дативные π -связи с атомами кремния. В плоской конфигурации $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ несвязывающие электроны атома азота должны занимать $2p_z$ -орбиталь, если предположить, что $\text{N}-\text{Si}$ -связи образуются из тригональных гибридных sp^2 -орбиталей атома азота. Атом кремния имеет пустые $3d$ -орбитали, энергия которых так низка, что они могут в заметной степени взаимодействовать с $2p_z$ -орбиталью атома азота. Таким образом, π -связь $\text{N}-\text{Si}$ обусловлена типом перекрывания, показанным на рис. 12.2. $p\pi \rightarrow d\pi$ -Связывание дополнительно упрочняет связь, что заставляет скелет NSi_3 принимать плоскую конфигурацию, тогда как в $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, в котором атомы

углерода не имеют d -орбиталей с низкой энергией, конфигурация определяется наличием только σ -связей и молекула пирамидальна. Очень близкая ситуация имеет место и в циклической молекуле 12 V, в которой связи с азотом копланарны III:



Другой случай $p\pi-d\pi$ -связывания $\text{N}-\text{Si}$ осуществляется в силил-изотиоцианате H_3SiNCS , который содержит линейную $\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{S}$ -группировку, тогда как в $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ связь $\text{C}-\text{N}=\text{C}$, как этого

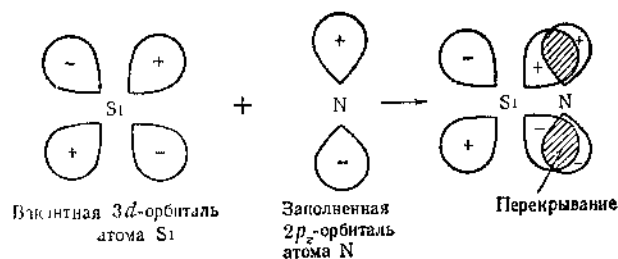


Рис. 12.2. Образование $d\pi-p\pi$ -связи между Si и N в трисилиламин

и следовало ожидать, изогнута. Было показано, что тетрасилилгидразин является гораздо менее эффективным донором, чем $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2$, однако его строение еще неизвестно.

Донорные свойства трехвалентного азота; четырехвалентный азот. Как было отмечено выше, образование тетраэдрических связей sp^3 (или приблизительно sp^3) осуществляется в катионах

R_4N^+ и в окислах аминов $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$; дипольная природа NR_3 -соединений была обсуждена на основе представлений о заселении гибридной орбитали неподеленной парой, что и обуславливает донорные свойства большинства R_3N -соединений. В донорно-акцепторных

соединениях, например $\text{R}_3\text{N}-\text{BX}_3$, связь $\text{N}-\text{B}$ полярна; на степень полярности оказывают влияние относительные электроотрицательности атомов донора и акцептора, но всегда существует некоторая полярность вследствие более высокого эффективного заряда ядра атома донора. Между атомом акцептора и атомом азота (независимо от атома акцептора) не могут образовываться кратные

связи, т. е. структура $\text{N}=\text{X}$ не может осуществиться вследствие

того, что азот может быть только четырехвалентным. Такое положение резко отличается от случая соединения фосфора и мышьяка, например R_3P и R_3As , поскольку атомы этих элементов обладают низлежащими d -орбиталями, способными к обратному акцептированию электронов у подходящего партнера. Так, окиси аминов могут быть представлены только в виде $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$, тогда как окиси фосфинов имеют в значительной степени кратный характер $\text{P}=\text{O}$ -связи и формула $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ с достаточно хорошим приближением выражает истинную электронную структуру.

Образование цепей и энергия $\text{N}-\text{N}$ простой связи. В отличие от углерода и некоторых других элементов азоту не свойственно образование цепей, прежде всего вследствие того, что простая $\text{N}-\text{N}$ -связь является слабой связью. Если сравнить энергии простых связей в CH_3-CH_3 , $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{F}-\text{F}$, которые равны соответственно 83,1; 38,4; 33,2, 36,6 ккал/моль, то заметно резкое уменьшение при переходе от углерода к азоту. Это различие объясняется, вероятно, отталкиванием несвязывающих неподеленных пар электронов. Прочность $\text{N}-\text{N}$ -, а также $\text{O}-\text{O}$ -связей уменьшается с увеличением электроотрицательности связанных с ними групп; несмотря на то что можно было ожидать, что увеличение электроотрицательности будет уменьшать отталкивание между неподеленными парами, тем не менее эти связи слабее любой гомологичной σ -связи.

Известно немного типов соединений, содержащих цепи из трех или более атомов с двойными связями, подобных $\text{R}_2\text{N}=\text{N}=\text{NR}_2$, $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{N}=\text{NR}_2$, $\text{RN}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{NR}_2$, $\text{RN}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{N}=\text{NR}$ и также $\text{RN}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{N}=\text{NR}$, где R — органический радикал (в некоторых соединениях R может быть H, но известные соединения содержат лишь несколько атомов H). Существуют также циклические соединения, содержащие вплоть до пяти последовательно соединенных атомов азота. Многие из таких соединений не особенно устойчивы, и их по традиции относят к органическим соединениям.

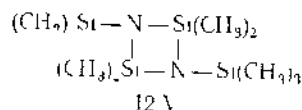
Водородная связь. Поскольку азот является одним из наиболее электроотрицательных элементов, он наряду с кислородом, фтором и в меньшей степени хлором образует водородные связи в своих водородных соединениях.

ЭЛЕМЕНТ

12.3. Распространение в природе и свойства

В природе азот встречается главным образом в виде инертного двухатомного газа N_2 (т. пл. $63,1^\circ \text{K}$, т. кип. $77,3^\circ \text{K}$), который составляет 78 об.% земной атмосферы. Природный азот представляет

углерода не имеют d -орбиталей с низкой энергией, конфигурация определяется наличием только σ связей и молекула пирамидальна. Очень близкая ситуация имеет место и в циклической молекуле 12.V, в которой связи с азотом копланарны [1]:



Другой случай $p\pi-d\pi$ связывания $\text{N}-\text{Si}$ осуществляется в силсил-изотиоцианате H_3SiNCS , который содержит линейную $\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{S}$ -группировку, тогда как в $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ связь $\text{C}-\text{N}=\text{C}$, как этого

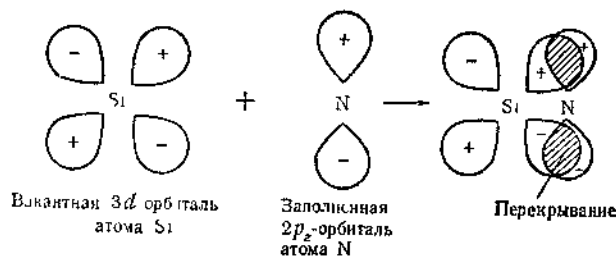


Рис. 12.2 Образование $d\pi-p\pi$ связи между Si и N в трисилиламин

и следовало ожидать, изогнута. Было показано, что тетрасилилгидразин является гораздо менее эффективным донором, чем $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2$, однако его строение еще неизвестно.

Донорные свойства трехвалентного азота; четырехвалентный азот. Как было отмечено выше, образование тетраэдрических связей sp^3 (или приблизительно sp^3) осуществляется в катионах

R_4N^+ и в окисях аминов $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$, дипольная природа NR_3 -соединений была обсуждена на основе представлений о заселении гибридной орбитали неподеленной парой, что и обуславливает донорные свойства большинства R_3N -соединений. В донорно-акцепторных

соединениях, например $\text{R}_3\text{N}^+-\text{BX}_3$, связь $\text{N}-\text{B}$ полярна; на степень полярности оказывают влияние относительные электроотрицательности атомов донора и акцептора, но всегда существует некоторая полярность вследствие более высокого эффективного заряда ядра атома донора. Между атомом акцептора и атомом азота (независимо от атома акцептора) не могут образовываться кратные

связи, т. е. структура $\text{N}=\text{X}$ не может осуществиться вследствие

того, что азот может быть только четырехвалентным. Такое положение резко отличается от случая соединений фосфора и мышьяка, например R_3P и R_3As , поскольку атомы этих элементов обладают неподеленными d -орбиталями, способными к обратному акцептированию электронов у подходящего партнера. Так, окиси аминов

могут быть представлены только в виде $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$, тогда как окиси фосфинов имеют в значительной степени кратный характер $\text{P}=\text{O}$ -связи и формула $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ с достаточно хорошим приближением выражает истинную электронную структуру.

Образование цепей и энергия $\text{N}-\text{N}$ простой связи. В отличие от углерода и некоторых других элементов азоту не свойственно образование цепей, прежде всего вследствие того, что простая $\text{N}-\text{N}$ -связь является слабой связью. Если сравнить энергии простых связей в CH_3-CH_3 , $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{F}-\text{F}$, которые равны соответственно 83,1; 38,4; 33,2; 36,6 ккал/моль, то заметно резкое уменьшение при переходе от углерода к азоту. Это различие объясняется, вероятно, отталкиванием несвязывающих неподеленных пар электронов. Прочность $\text{N}-\text{N}$, а также $\text{O}-\text{O}$ -связей уменьшается с увеличением электроотрицательности связанных с ними групп; несмотря на то что можно было ожидать, что увеличение электроотрицательности будет уменьшать отталкивание между неподеленными парами, тем не менее эти связи слабее любой гомоаналогной σ -связи.

Известно немного типов соединений, содержащих цепи из трех или более атомов с двойными связями, подобных $\text{R}_2\text{N}=\text{N}=\text{NR}_2$, $\text{R}_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{R})-\text{NR}_2$, $\text{RN}=\text{N}=\text{N}(\text{R})-\text{NR}_2$, $\text{RN}=\text{N}=\text{N}(\text{R})-\text{N}=\text{NR}$ и также $\text{RN}=\text{N}=\text{N}(\text{R})-\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{R})-\text{N}=\text{NR}$, где R — органический радикал (в некоторых соединениях R может быть H , но известные соединения содержат лишь несколько атомов H). Существуют также циклические соединения, содержащие вплоть до пяти последовательно соединенных атомов азота. Многие из таких соединений не особенно устойчивы, и их по традиции относят к органическим соединениям.

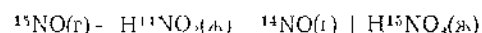
Водородная связь. Поскольку азот является одним из наиболее электроотрицательных элементов, он наряду с кислородом, фтором и в меньшей степени хлором образует водородные связи в своих водородных соединениях.

ЭЛЕМЕНТ

12.3. Распространение в природе и свойства

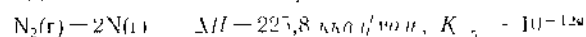
В природе азот встречается главным образом в виде инертного двуатомного газа N_2 (т. пл. $63,1^\circ\text{K}$, т. кип. $77,3^\circ\text{K}$), который составляет 78 об. % земной атмосферы. Природный азот представляет

собой смесь изотопов ^{14}N и ^{15}N в соотношении 272:1. ^{15}N часто применяют в методе меченых атомов, и оказалось, что можно получить азотную кислоту, обогащенную 99,8% ^{15}N , если воспользоваться предпочтительным концентрированием ^{15}N в HNO_3 для системы



Равновесное распределение ^{15}N смещено в сторону HNO_3 в очень незначительной степени вследствие чрезвычайно небольшого влияния различия масс на свободные энергии двух соединений. Поэтому система обмена действует таким образом, что равновесие автоматически достигается на тысячах этапов точно так же, как жидкости с весьма мало различающимися температурами кипения разделяются перегонкой на ректификационных колоннах (тысячи теоретических тарелок). Полученную азотную кислоту H^{15}NO_3 используют для получения любого меченного по азоту соединения.

Теплота диссоциации азота чрезвычайно велика*

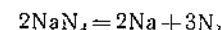


Вследствие эндотермичности процесса диссоциации константа равновесия возрастает с увеличением температуры, но даже при 3000° и обычном давлении все еще не заметна диссоциация. Большая прочность связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в молекуле азота объясняет в принципе его химическую инертность, а также то, что большинство простых соединений азота эндотермичны, даже если они имеют прочные связи. Так, $E_{(\text{N}-\text{N})} \approx 6E_{(\text{C}-\text{N})}$, тогда как $E_{(\text{C}=\text{O})} \approx 2,5E_{(\text{C}-\text{C})}$. Особенно неактивен азот по сравнению с другими системами, содержащими тройные связи, такими, как $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$, $\text{C}\equiv\text{O}$, $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$; и $\text{X}-\text{N}\equiv\text{C}$. Объясняется это тем, что N_2 , во-первых, совершенно неполярен и, во-вторых, обладает значительно более высоким потенциалом ионизации, чем все перечисленные системы. Так, известно, что как $-\text{C}\equiv\text{C}-$, так и $-\text{C}\equiv\text{N}$ -группы могут быть донорами за счет своих π -электронов, а $:\text{C}\equiv\text{O}:$ за счет неподеленной пары электронов атома углерода. Насколько известно в настоящее время, для N_2 такие свойства не характерны (см., однако, ниже)*.

Промышленный метод получения азота основан на сжижении воздуха с последующим фракционированием; полученный таким способом азот обычно содержит некоторое количество аргона и в зависимости от качества несколько более 0,003% кислорода. Кислород можно удалить добавлением небольшого количества водорода и пропусканием смеси над платиновым катализатором, над раскаленной медью или другим металлом или барботированием через

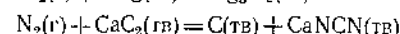
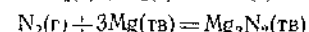
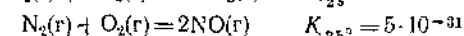
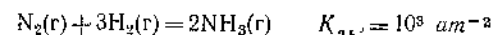
* В последнее время получены комплексные соединения, в которых в качестве лигандов содержатся молекулы N_2 . В этом случае, вероятно, связь N_2 с координационным центром осуществляется за счет π -связей. — Прим. ред.

водные растворы солей Cr^{2+} или V^{2+} . Спектрально чистый азот обычно получают термическим разложением азидов натрия или бария, например:



При комнатной температуре азот реагирует только с литием, давая Li_3N , и усваивается азотфиксирующими бактериями, как свободно живущими, так и симбиотическими, на корневых узелках клевера, гороха и т. д. Механизм фиксации азота этими бактериями полностью еще не изучен, хотя полагают, что конечным продуктом восстановления является аммиак. Начальная атака по азоту, несомненно, должна включать координацию молекулы у некоторого участка, вероятно, атома переходного металла; есть некоторые сведения, что спектры поглощения определенных энзиматических систем подтверждают образование комплекса. Тем не менее механизм биологической фиксации азота остается одной из наиболее важных нерешенных проблем химии.

При повышенных температурах азот становится более активным, особенно в присутствии катализаторов; типичными реакциями являются:

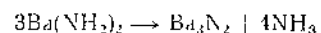


В течение многих лет было известно, что *активный азот* получается в результате электрического разряда в атмосфере азота. Этот газ имеет устойчивый золотисто-желтый цвет и химически очень активен. После многих лет изучения и дискуссий, в течение которых были рассмотрены озоноподобные частицы N_3 , недавно было установлено масс-спектрометрическим и другими методами, что активный азот главным образом состоит из атомов азота в их основном состоянии (^4S). Они рекомбинируют сравнительно медленно, образуя возбужденные молекулы N_2 в квинтетных спиновых состояниях, которые затем испускают характерное излучение при переходе в основное состояние. Большое различие в электронном спине, когда два атома в спиновых квинтетных состояниях (всего шесть неспаренных электронов) объединяются с образованием молекулы в квинтетном состоянии (четыре неспаренных электрона) объясняет медленность рекомбинации, в то время как присутствие атомного азота объясняет высокую химическую активность.

СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

12.4. Нитриды

Подобно карбидам, существует три основных класса нитридов, хотя их строение не было изучено столь широко. Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Li и Th образуют ионные нитриды. Их формулы соответствуют комбинации ионов металла с ионом N^{3-} . Насколько известно, нитриды в основном ионные соединения и их правильнее записывать в виде $Ca_3^{2+}N_2^{3-}$, $Li_3^+N^{3-}$ и т. д. Нитриды типа M_3N_2 часто антизomorфны оксидам состава M_2O_3 . Это, однако, не значит, что, подобно оксидам, они обязательно являются ионными. Тем не менее их легкий гидролиз до аммиака и гидроокиси металла, вероятно, подтверждает это. Ионные нитриды получают прямым взаимодействием свободных элементов или термическим распадом амидов, например,

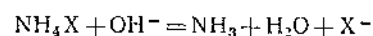


Существуют разнообразные ковалентные «нитриды» — BN, S_4N_4 , P_3N_3 и др., свойства которых широко изменяются в зависимости от элемента, связанного с азотом. Эти соединения описаны при изложении химии соответствующих элементов.

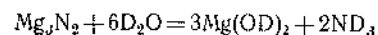
Переходные металлы образуют нитриды, представляющие собой продукты внедрения, которые по строению и свойствам аналогичны соответствующим продуктам внедрения боридов и карбидов. Атомы азота занимают полости в плотноупакованных решетках металлов. Такие нитриды часто не точно стехиометричны (вследствие дефицита азота), а по внешнему виду, твердости и электропроводности напоминают металлы, поскольку в них, как и в металлах существуют зоны электронной проводимости. Подобно боридам и карбидам со структурой внедрения, они химически очень инертны, обладают высокой твердостью и высокой температурой плавления. Характерным примером таких соединений является VN, плавящийся при 2570° и имеющий твердость между 9—10. Нитриды со структурой внедрения обычно получают нагреванием металла в атмосфере аммиака при $1100\text{—}1200^\circ$.

12.5. Водородные соединения азота

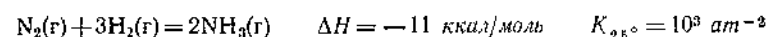
Аммиак. В лабораторных условиях аммиак можно получить обработкой аммонийных солей основаниями



удобный способ получения ND_3 (или NH_3) — гидролиз ионных нитридов

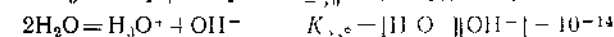
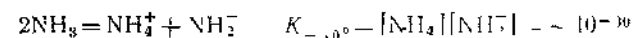


В промышленности аммиак получают, используя процесс Габера, в котором реакцию



проводят в присутствии катализатора при давлении $10^2\text{—}10^3 \text{ ат}$ и температуре порядка $400\text{—}550^\circ$. Хотя равновесие наиболее благоприятно при низкой температуре, но даже с наилучшими доступными катализаторами, чтобы достигнуть удовлетворительной скорости превращения, необходимы повышенные температуры. Лучшим катализатором является α -железо, содержащее некоторые окислы, вводимые для расширения решетки и увеличения активной поверхности.

Аммиак — бесцветный едкий газ, кипящий при $-33,35^\circ$ и замерзающий при $-77,8^\circ$. Жидкий аммиак имеет высокую теплоту испарения (327 ккал/г при температуре кипения), и его довольно часто применяют в обычном лабораторном эксперименте. По физическим свойствам жидкий аммиак напоминает воду; сильная ассоциация возникает вследствие полярной природы его молекул и сильной водородной связи. Его диэлектрическая проницаемость (~ 22 при -34° по сравнению с 81 для H_2O при 25°) достаточно высока, поэтому он является вполне удовлетворительным ионизирующим растворителем. Химия соединений азота во многих отношениях похожа на химию соединений кислорода, являющихся производными воды. Так, аммиак и вода имеют аналогичные уравнения для равновесия самоионизации:

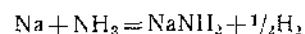


В табл. 12.1 для сравнения приведены производные аммиака и воды.

Таблица 12.1

	Производные аммиака		Производные воды	
	класс соединения	пример	класс соединения	пример
Кислоты	$NH_4^+ X^-$	$NH_4^+ Cl^-$	$H_3O^+ X^-$	$H_3O^+ Cl^-$
Основания	Амиды	$Na^+ NH_2^-$	Гидроокиси	$Na^+ OH^-$
	Имиды	$Li_2^+ NH_2^-$	Окислы	$Li_2^+ O^{2-}$
	Нитриды	$Mg_3^{2+} N_2^{3-}$		$Mg^{2+} O^{2-}$

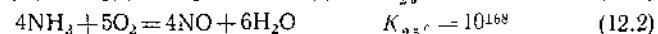
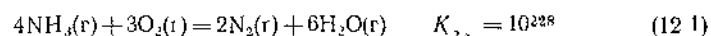
Жидкий аммиак менее активен по отношению к электроположительным металлам, чем вода (т. е. металлам, непосредственно реагирующим с водой с выделением водорода), с другой стороны, жидкий аммиак легко растворяет многие электроположительные металлы (щелочные металлы, Ca, Sr, Ba и некоторые лантаниды) с образованием сильных растворов, содержащих ионы металлов и сольватированные электроны (см также стр 263). Такие растворы устойчивы в течение длительного времени, и их используют в качестве эффективных восстановителей. Однако в растворе медленно протекает реакция



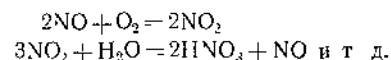
которая ускоряется солями переходных металлов, например FeCl_2 . Эту реакцию используют для получения амида натрия в лабораторных условиях.

Химические реакции с участием аммиака. Вероятно, наиболее важными реакциями являются реакции аммиака с кислородом и водой.

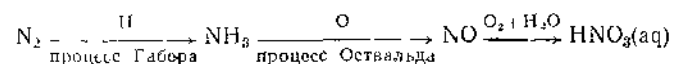
Аммиак горит в чистом кислороде, но только при определенных условиях. Обычное сгорание на воздухе приводит в основном к образованию воды и азота [уравнение (12.1)]. Однако аммиак может реагировать с кислородом иначе [уравнение (12.2)], несмотря на то что процесс, протекающий по уравнению (12.1), термодинамически гораздо более выгоден.



Окисление аммиака до окиси азота проводят при 750—900° в присутствии платинового или платино-родиевого катализатора, который селективно катализирует вторую реакцию. В лаборатории это можно легко продемонстрировать введением в сосуд, содержащий газообразные NH_3 и O_2 , кусочка раскаленной платиновой фольги, фольга будет продолжать раскаляться за счет теплоты реакции (12.2), которая идет только на поверхности металла, а коричневые пары будут появляться вследствие взаимодействия NO с избытком кислорода, приводящего к образованию NO_2 . В промышленности смесь окислов азота затем абсорбируется водой с образованием азотной кислоты

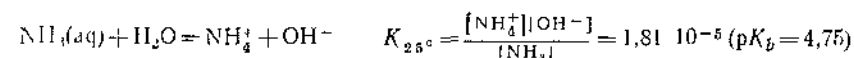


Таким образом, в промышленности используют атмосферный азот в такой последовательности:



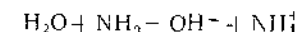
Растворимость аммиака в воде исключительно велика. Удаётся выделить два кристаллогидрата, устойчивых при низкой температуре, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 194,15° K) и $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 194,32° K), в которых молекулы аммиака и воды связаны водородными связями. Оба кристаллогидрата не содержат ни ионов NH_4^+ и OH^- , ни дискретных молекул NH_3 и H_2O . Так, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит цепи из молекул воды, связанных водородными связями (2,76 Å). Эти цепи спиваются молекулами NH_3 в трехмерную решетку за счет связей $\text{OH} \cdots \text{N}$ (2,78 Å) и $\text{O} \cdots \text{H} - \text{N}$ (3,21—3,29 Å). В водных растворах аммиак, вероятно, гидратирован подобным же образом. Хотя обычно считают, что водные растворы аммиака являются растворами слабого основания NH_4OH , называемого «гидратом окиси аммония», это не соответствует известным фактам, так как нет никаких данных, свидетельствующих о существовании недиссоциированного NH_4OH , и, наоборот, есть основания полагать, что он не существует.

Растворы аммиака лучше всего описывать формулой $\text{NH}_3(\text{aq})$ вместе со следующим равновесием:



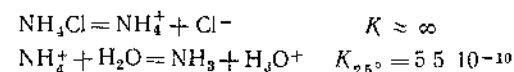
NH_4OH можно считать *сильным* основанием, так как он полностью диссоциирован в воде. 1 н. раствор аммиака содержит только 0,0042 г-экв NH_4^+ - и OH^- -ионов.

Методом ЯМР показано, что атомы водорода в молекуле аммиака легко обмениваются с водой:

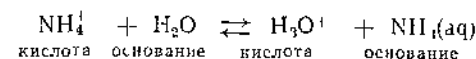


хотя в газовой фазе или в жидкости обмен между молекулами NH_3 не происходит, если вода полностью удалена.

Аммонийные соли. Существует множество довольно устойчивых кристаллических солей тетраэдрического иона аммония, большинство из них растворимо в воде, подобно солям щелочных металлов. Соли сильных кислот полностью ионизированы, и их растворы слегка кислые

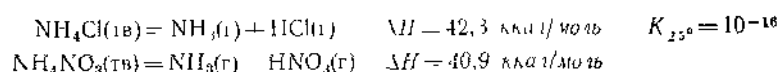


Так, 1 М раствор имеет $\text{pH} \sim 4,7$. Константу равновесия второй реакции иногда называют константой гидролиза; однако с полным основанием ее можно считать константой кислотности катионной кислоты NH_4^+ , а всю систему рассматривать как кислотно-основное равновесие

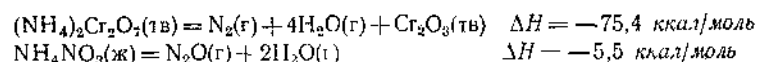


Аммонийные соли (за исключением тех случаев, где важен эффект водородной связи) по растворимости и строению обычно напоминают соли калия и рубидия, так как все три иона обладают сравнимыми радиусами: $\text{NH}_4^+ - 1,43 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ - 1,33 \text{ \AA}$, $\text{Rb}^+ - 1,48 \text{ \AA}$.

Многие аммонийные соли улетучиваются с одновременной диссоциацией при температуре около 300°C , так, например:

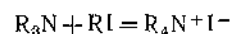


Некоторые соли, содержащие анионы-окислители, при нагревании разлагаются с окислением азота до N_2O или N_2 или и того и другого одновременно. Например:



При умеренных температурах нитрат аммония обратимо улетучивается; при более высокой температуре наступает экзогермическое необратимое разложение, дающее главным образом N_2O . Эту реакцию используют для промышленного получения N_2O . При еще более высоких температурах N_2O разлагается на кислород и азот. Нитрат аммония может дегонировать при инициировании процесса другими взрывчатыми веществами; смесь нитрата аммония с тринитротолуолом или другими взрывчатыми веществами используют для наполнения бомб. Разложение жидкого нитрата аммония также может происходить взрывообразно; известен ряд разрушительных взрывов, последовавших после воспламенения нитрата аммония.

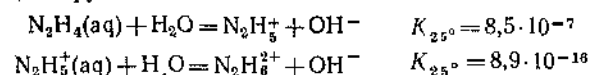
Производные аммиака. Известно огромное число соединений, которые можно рассматривать как производные аммиака, получающиеся заменой атомов водорода на органические или неорганические радикалы. Большинство из них, такие, как амины и амиды, обычно относят к органическим соединениям, и здесь они не будут рассмотрены. Однако необходимо отметить, что тетраалкиламмониевые катионы R_4N^+ часто используют в неорганической химии, когда необходимы большие однозарядные катионы. Обычно их получают следующим путем:



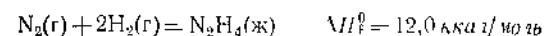
затем I^- можно заменить на интересующий анион, используя различные реакции замещения в подходящих растворителях. Некоторые важные «неорганические» производные аммиака рассмотрены в последующих разделах.

Гидразин. Молекула гидразина N_2H_4 является продуктом замещения атома водорода в молекуле аммиака группой NH_2 . Поэтому можно было бы предположить, что он является основанием несколь-

ко более слабым, чем аммиак, что и подтверждается практически, и, конечно, бифункциональным основанием



Безводный N_2H_4 (т.пл. 2° , т.кип. 114°) — дымящая бесцветная жидкость с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 52$ при 25°). Она неожиданно устойчив, поскольку является эндотермическим соединением

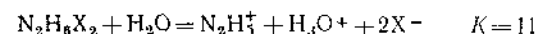


Гидразин может гореть на воздухе с выделением значительного количества теплоты



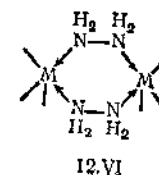
что и объясняет проявляемый к нему и некоторым его алкилированным производным интерес как к потенциальному ракетному топливу.

Известны два типа солей гидразина: соли катионов N_2H_5^+ и $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$. Первые устойчивы в водных растворах, образуют ионы N_2H_5^+ и X^- , тогда как вторые вследствие небольшой величины K_2 для N_2H_4 немедленно гидролизуются (ср. с гидролизом сульфидов, например Na_2S).

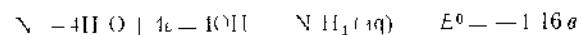


Соли $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ можно получить кристаллизацией из водных растворов, содержащих большой избыток кислот, так как они обычно менее растворимы, чем соли N_2H_5^+ .

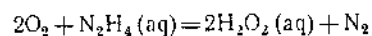
Другим следствием основности гидразина является его способность, подобно аммиаку, образовывать координационные соединения как с кислотами Льюиса, так и с ионами металлов. Так же как и в процессах протонирования, образованию бифункциональных производных препятствует появление положительного заряда после первоначального протонирования (а для производных гидразина также и пространственные затруднения). Хотя были обнаружены некоторые полимерные комплексы, содержащие гидразиновые мостики (12.VI), все же в комплексах обычно координирован только один атом азота [2a], как в $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$.



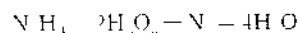
Гидразин является сильным восстановителем в щелочных растворах во многих реакциях промежуточным продуктом является диимин (см. ниже). С некоторыми окислителями (например, с иодом) количественно протекает следующая реакция



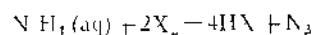
Однако при иных условиях могут образоваться также NH_3 и HN_3 . Воздух и кислород реагируют с гидразином, образуя перекись водорода, особенно в тех случаях, когда реакция катализируется ионами многовалентных металлов в щелочных растворах



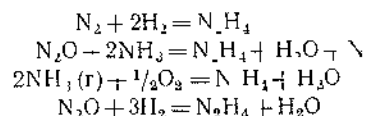
в присутствии ионов металлов реакция протекает быстрее



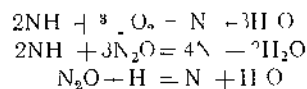
В щелочных растворах гидразин может восстанавливать галогены



Получение гидразина было предметом многочисленных исследований. При определенных условиях гидразин образуется во многих процессах, однако в незначительных количествах, например,

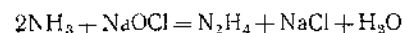


Тем не менее ни одну из этих реакций никогда не использовать в качестве промышленного метода получения гидразина вследствие параллельного протекания термодинамически более выгодных конкурирующих реакций

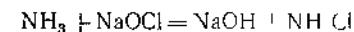


Эти примеры служат хорошей иллюстрацией влияния высокой стабильности молекул N_2 на химию азота.

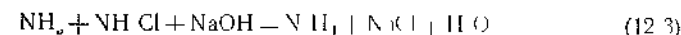
До недавнего времени единственным практическим методом получения гидразина в промышленных масштабах был процесс Рашига, открытый в первом десятилетии XX века. Суммарную реакцию, протекающую в водном растворе, можно записать следующим образом



В действительности реакция протекает в две стадии. В первой быстрой стадии образуется хлорамин NH_2Cl



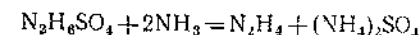
Далее хлорамин медленно реагирует с аммиаком



Одновременно протекает конкурирующая реакция, которая становится довольно быстрой, как только образуется некоторое количество гидразина

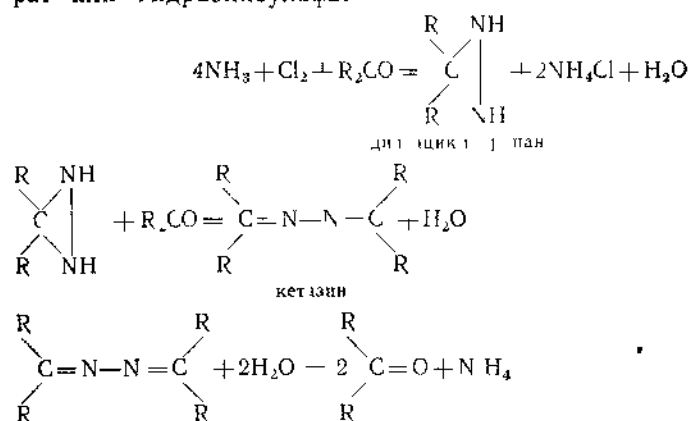


Для увеличения выхода гидразина необходимо, как это было показано Рашигом, к реакционной смеси добавлять какое-нибудь желатинообразное вещество, обычно клей или желатину. В настоящее время выяснено, что введение желатины служит двум важным целям. Во первых, желатина удаляет ионы тяжелых металлов, которые катализируют реакцию (12.4). Даже миллионная доля или около того Cu^{2+} в обычной воде будет почти полностью препятствовать образованию гидразина. Хотя было показано, что добавление простых агентов, удаляющих ионы тяжелых металлов (например, этилендиаминтетрауксусной кислоты) в отсутствие клея или желатины полезно, все же установлено, что клей или желатина должны играть и другую роль, а именно катализировать реакцию (12.3), но не (12.4). При правильно выбранных условиях реакции выход гидразина достигает 60—70%. Перегонка дает разбавленный водный раствор гидразина, который можно сконцентрировать до ~85% повторной перегонкой. Из этого раствора безводный гидразин получают дальнейшей перегонкой над NaOH или KOH . По другому методу из разбавленного водного раствора гидразина, полученного методом Рашига, осаждают сульфат $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$. При обработке его жидким аммиаком почти количественно осаждается сульфат аммония и после фильтрования и отгонки аммиака получают гидразин



В настоящее время известны другие конкурирующие методы получения гидразина [26], являющиеся разновидностями процесса Рашига. Они включают взаимодействие Cl_2 и аммиака в кетонном растворе с образованием диазациклопропана, этот промежуточный продукт превращается в кетазин по катализируемой реакции с избытком кетона. Затем кетазин гидролизуют водой (при повышенном давлении) или раствором серной кислоты и получают гидразингид-

рат или гидразинсульфат



Структурно гидразин напоминает перекись водорода. Наличие у молекулы NH_2NH_2 дипольного момента $\sim 1,85 \text{ D}$ должно исключать *транс* структуру (рис. 12.3, а). Равновесной конфигурацией,

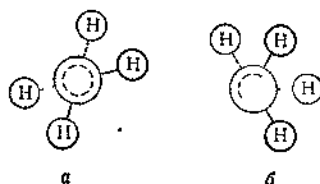
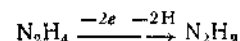


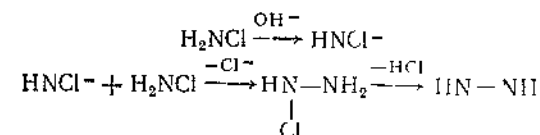
Рис. 12.3 Структура гидразина (см. текст)

вероятно, является *гош*-форма, приведенная на рис. 12.3, б полностью заслоненная форма представляется маловероятной, хотя она не была убедительно опровергнута. Длина $\text{N}-\text{N}$ -связи равна $1,47 \pm 0,02 \text{ \AA}$, расстояние $\text{N}-\text{H}$ примерно $1,04 \text{ \AA}$, а углы HNH и NNH равны $\sim 110^\circ$.

Диимин. Хотя простейшего представителя азо-соединения — диимина $\text{HN}=\text{NH}$ не удалось получить в свободном виде, есть веские доводы в пользу его существования в газовой фазе и в растворах. Диимин можно получить рядом методов, но обычно его появление обнаруживают при окислении гидразина окислителями, принимающими два электрона, например молекулярным кислородом, перекисями, хлорамином-Т и т. д.

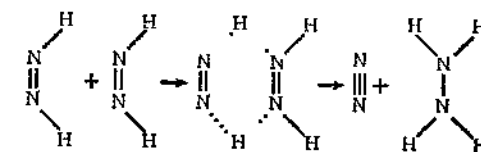


Он образуется также при щелочном расщеплении хлорамина



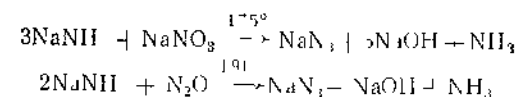
Существование N_2H_2 было показано между прочим стереоспецифическим *цис*-гидрированием $\text{C}=\text{C}$ связей при использовании гидразина вместе с окислителем.

Диимин может быть разбит на связь N_2 и H_2 или диспропорционировать

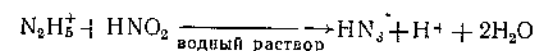


По-видимому, обе реакции идут параллельно.

Азотистоводородная кислота и азиды. Хотя формально азотистоводородная кислота HN_3 является водородным соединением азота, по существу отсутствует какая-либо связь ее с NH_3 и N_2H_4 . Ее азидную соль получают следующими способами:

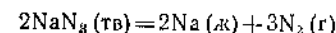


а свободную кислоту можно получить в растворе, исходя из солей гидразония



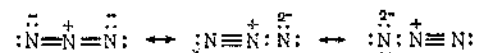
Многие другие окислители при взаимодействии с гидразином дают незначительные количества HN_3 или азидов. Свободная азотистоводородная кислота, получаемая перегонкой водных растворов, — бесцветная жидкость (т. кип. 37°), чрезвычайно взрывчата. В водном растворе это слабая кислота ($K_{25^\circ} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Известны азиды многих металлов. Соли тяжелых металлов обычно взрывчаты, соли свинца, ртути и бария взрываются от удара, и их используют в детонационных капсулах. Азиды электроположительных металлов не взрывчаты, они спокойно и количественно разлагаются при нагревании до 300° или выше, например



Известны комплексы переходных металлов, в которых азид-ион является лигандом. Вообще N_3^- -ион по своим свойствам весьма напоминает галогенид-ионы и обычно рассматривается как псевдогалогенид-ион, хотя соответствующий псевдогалоген $(N_3)_2$ неизвестен.

Сам азид-ион симметричен и линейен (длина $N-N$ -связи около 1,15 Å); методом ВС его электронную структуру можно представить в виде гибрида трех предельных канонических структур



С другой стороны, в ковалентных азиде симметрия теряется, как это видно при рассмотрении структур HN_3 и CH_3N_3 (рис. 12.4).

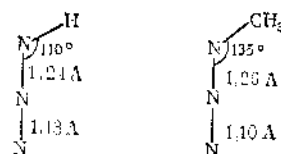
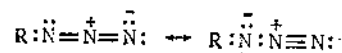
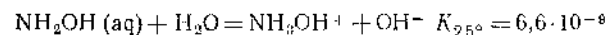


Рис. 12.4. Структура HN_3 и CH_3N_3 .

Электронную структуру таких ковалентных азидов можно представить в виде резонансного гибрида



Гидроксиламин. Как гидразин можно представить производным аммиака, образующимся в результате замены в молекуле аммиака атома водорода группой NH_2 , так и гидроксиламин NH_2OH получается заменой атома водорода на OH -группу. Подобно гидразину, гидроксиламин более слабое основание, чем аммиак



Гидроксиламин получают восстановлением нитратов или нитритов электролитически или под действием SO_2 . Для получения высоких выходов как в том, так и в другом методе необходим тщательный контроль условий проведения реакций. Кроме того, NH_2OH можно получить с 70%-ным выходом восстановлением NO_2 водородом в солянокислом растворе с использованием в качестве катализатора платинированного активированного древесного угля. Свободный гидроксиламин — бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 33°), которое во избежание разложения следует хранить во

льду. Обычно его используют в виде водных растворов или в виде солей, особенно $[NH_2OH]Cl$, $[NH_2OH]NO_3$ и $[NH_2OH]_2SO_4$, которые представляют собой вполне устойчивые твердые бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. Хотя гидроксиламин может служить и окислительным и восстановительным агентом, обычно его используют в качестве восстановителя. По своим свойствам гидроксиламин во многих отношениях занимает промежуточное положение между аммиаком (NH_3-H) и водой ($H-OH$), как это и можно предположить из его формулы; он может служить лигандом в комплексах [например, $Zn(NH_2OH)_2Cl_2$], причем координация, вероятно, осуществляется через атом.

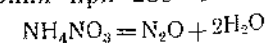
12.6. Окислы азота

Все известные окислы азота приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Окислы азота			
Формула	Название	Цвет	Примечания
N_2O NO	Закись азота Окись азота	Бесцветна Бесцветный газ, в жидком и твердом состоянии голубой	Довольно неактивна Умеренно активна
N_2O_3 NO_2 N_2O_4	Трехокись (полоторная окись) азота Двуокись азота Четырехокись азота	В твердом состоянии голубая Коричневая Бесцветная	Сильно диссоциирована в газовой фазе Весьма активна Значительно диссоциирована в газовой фазе, а также частично в жидком состоянии до NO_2 .
N_2O_5	Пятиокись азота	Бесцветная	В газовой фазе неустойчива, в твердом состоянии построения ионно
NO_2 ; N_2O_3	—	—	Не охарактеризован и очень нестабилен

Закись азота N_2O получают термическим разложением расплавленного нитрата аммония при $250-260^\circ$



Примесями являются 1—2% азота и NO , которую можно удалить пропусканием через раствор сульфата двухвалентного железа. Нитрат аммония должен быть свободным от ионов хлора, поскольку

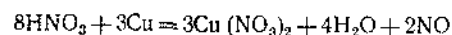
они вызывают каталитическое разложение NH_4NO_3 с образованием азота [3]. Однако нагревание азотнокислых или сернокислых растворов NH_4NO_3 в присутствии небольших количеств Cl^- дает почти чистую N_2O . Кроме того, N_2O также получают восстановлением нитритов и нитратов при определенных условиях, равно как и разложением гипонитритов.

Закись азота сравнительно нереакционноспособна, причем при комнатной температуре она инертна по отношению к галогенам, щелочным металлам и озону. При более высоких температурах разлагается на азот и кислород, реагирует со щелочными металлами и многими органическими соединениями и поддерживает горение. Умеренно растворима в кремах и, если не учитывать важности в качестве анестезирующего вещества, находит промышленное применение в качестве пропеллента в кремевых бомбах.

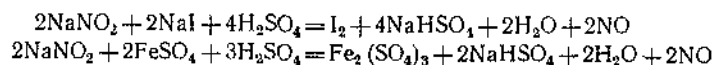
Установлено строение закиси азота: группировка NNO линейна и ее можно представить в виде резонансного гибрида



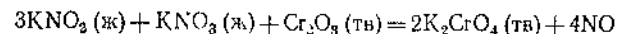
Оксид азота NO образуется во многих реакциях восстановления азотной кислоты и растворов нитратов или нитритов, так, при реакции 8 н. азотной кислоты с медью



Довольно чистую NO получают при помощи различных реакций в водных растворах



или «сухим» способом (сплавлением)



В промышленности оксид азота получают каталитическим окислением аммиака, как это уже было отмечено выше. Прямой синтез из элементов в свободном виде происходит только при очень высоких температурах, и, чтобы выделить небольшие количества (несколько объемных процентов при 3000°) окиси азота, равновесная смесь должна быть быстро «закалена». Несмотря на то что эта реакция была изучена подробно, все же она не получила развития для промышленного синтеза.

Оксид азота является «нечетной молекулой» в том смысле, что она имеет неспаренный электрон. Однако ее свойства нетипичны для нечетных молекул, поскольку она не окрашена (хотя в жидком

и твердом состоянии она имеет голубой цвет) и молекулы окиси азота не проявляют заметной тенденции к ассоциации в результате спаривания электронов. Высокая константа Трутона [27] свидетельствует о том, что в жидком состоянии происходит некоторая ассоциация, было найдено, что в твердом состоянии оксид азота состоит из слабо связанных димеров, строение которых показано на рис. 12.5.

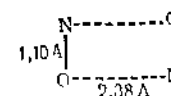


Рис. 12.5. Структура димеров окиси азота.

В ряду нечетных молекул NO является сравнительно устойчивой и малореакционноспособной, кроме того, представляются необычными и ее магнитные свойства. Это происходит вследствие сочетания факторов, не обнаруженных в любом другом случае. Неспаренный электрон имеет орбитальный момент, равный единице относительно молекулярной оси. Спиновый момент, равный $1/2$, суммируется с орбитальным моментом, принимая противоположные знаки, и образует основное состояние, которое диамагнитно, или возбужденное состояние, которое парамагнитно. Оказывается, что разность энергий между этими состояниями составляет только 352 кал/моль , в 10 раз меньше, чем kT при комнатной температуре равно $\sim 600 \text{ кал/моль}$. В действительности вплоть до низких температур kT больше или сравнимо с величиной разности энергий, так что распределение молекул между диамагнитным и парамагнитным состояниями в заметной степени подвержено влиянию температуры, и молекула окиси азота, по-видимому, имеет температурную зависимость магнитного момента. Следовательно, диамагнетизм в твердом состоянии при низкой температуре не означает сильного межмолекулярного спинового взаимодействия.

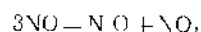
Среди химических реакций окиси азота наиболее важным являются окисление и восстановление. Оксид азота мгновенно реагирует с кислородом, образуя бурую NO_2



Таким образом, все операции с NO должны выполняться в отсутствие воздуха. NO реагирует с F_2 , Cl_2 , Br_2 , но не с I_2 с образованием нитрозгалогенидов XNO (см. стр. 190), и с CF_3I , давая CF_3NO и I_2 . Некоторыми сильными окислителями оксид азота окисляется до азотной кислоты, реакция ее с перманганатом протекает количественно и ее используют в анализе. Оксид азота

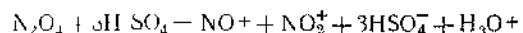
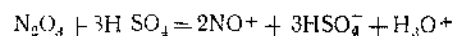
восстанавливается до N_2O сернистым ангидридом и до NH_2OH ионом двухвалентного хрома в кислом растворе

Оксид азота термодинамически нестабилен при 25° и 1 ат., а при высоком давлении она легко разлагается [4а] при 30—50°

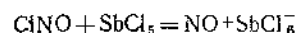
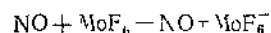


Электронную структуру NO можно рассмотреть методом ВС, но предпочтительнее использование метода МО. NO имеет на один электрон больше, чем N_2 , и в соответствии с простой теорией МО (стр. 107—113, ч. 1) этот дополнительный электрон занимает разрыхляющую π -МО (ср. O_2 , стр. 112, ч. 1). Вследствие этого а) порядок связи равен 2,5 (на 0,5 меньше, чем в молекуле N_2), что довольно хорошо согласуется с наблюдаемой длиной связи 1,14 Å (оценено для двойной и тройной связи 1,18 и 1,06 Å соответственно), б) удаление этого электрона не должно быть затруднено и в) образовавшийся ион NO^+ должен иметь более прочную связь $N—O$ по сравнению с исходной молекулой NO. И действительно, потенциал ионизации (9,5 эВ) для NO значительно ниже потенциалов ионизации сходных молекул (например, N_2 , CO), а на большую прочность $N—O$ связи указывает [46] частота валентного колебания $N—O$ порядка 2150—2400 cm^{-1} в солях NO^+ по сравнению с 1840 cm^{-1} в самой молекуле NO.

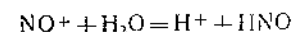
Предсказанная теорией легкость образования иона нитрозония NO^+ многократно подтверждалась экспериментально, обширная и интересная химия этого иона здесь может быть рассмотрена только кратко. Этот ион образуется при растворении N_2O_3 или N_2O_4 в серной кислоте



Можно выделить бисульфат нитрозония $NO^+HSO_4^-$, который является важным промежуточным продуктом при получении серной кислоты камерным способом. Ионный характер этого соединения был подтвержден электролизом, изучением электропроводности и криоскопическими измерениями. Известно, что соединения $NO^+ClO_4^-$ и $NO^+BF_4^-$ изоструктурны соответствующим соединениям аммония и гидроксония H_3O^+ , многие другие соединения, подобные $(NO)_2PtCl_6$, $NOFeCl_4$, $NOAsF_6$, $NOSbF_6$ и $NOSbCl_6$, можно получить следующими общими методами



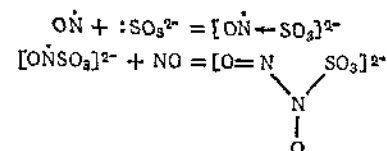
Все такие соли легко гидролизуются



и все операции с ними следует выполнять в сухой атмосфере

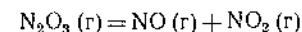
Ион NO^+ изоэлектронен CO и подобно CO, но в несколько меньшей степени и в несколько отличающихся условиях NO^+ образует связи с металлами. Например, аналогичен карбонилу никеля $Ni(CO)_4$ изоэлектронный см. (с) $(CO)_4NO^+$. Такие комплексы переходных металлов подробнее будут рассмотрены в разд. 27.6. При этом следует отметить, что соединением, ответственным за образование коричневого тонца в присутствии нитратов, является нитрозный комплекс железа (II) и имеет формулу $[Fe^I(H_2O)_5NO]^{2+}$.

Известен ряд реакции, в которых оксид азота проявляет свойства кислоты Льюиса, принимая электрон на разрыхляющие π^* орбитали с образованием радикалов в качестве промежуточных продуктов, конечные продукты реакции содержат $N—N$ -связи [5]. Так, в щелочном растворе при 0° SO_3^{2-} реагирует с NO, давая бесцветное кристаллическое вещество $K_2SO_3N_2O_2$



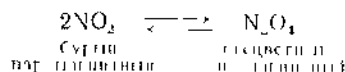
Другие частицы с N_2O_3 группами образуются при взаимодействии аминов с NO, спирт в присутствии основания также дает $[O_2N_2CH_2N_2O_2]^{2-}$.

Трехокись азота [6]. Этот оксид N_2O_3 существует только в твердом состоянии при низких температурах, в виде жидкости и пара он в значительной степени диссоциирован



Его получают взаимодействием стехиометрических количеств NO и O_2 или NO и NO_2 . Жидкая трехокись азота интенсивно синего цвета (замерзает примерно при -100°) а твердая обладает лишь очень слабой синей окраской. Формально трехокись азота — ангидрид азотистой кислоты, и растворение эквимольной смеси NO и NO_2 в щелочах дает чистый нитрит. Эксперименты с меченым азотом показали наличие быстрого обмена между NO и NO_2 в соответствии с указанным выше равновесием. Полагают, что существуют две формы твердой трехокиси азота: неустойчивая форма со структурой ONONO и вторая — с длинной $N—N$ -связью, подобной той, которая осуществляется в N_2O_4 (см. ниже).

Двуокись и четырехокись азота. Эти два окисла NO_2 и N_2O_4 находятся в равновесии, сильно зависящем от температуры:



В твердом состоянии окись существует исключительно в виде молекул N_2O_4 . В жидкости происходит частичная диссоциация; при температуре замерзания ($-11,2^\circ$) жидкость имеет светло-желтый цвет и содержит 0,01% NO_2 , при температуре кипения ($21,15^\circ$) красно-бурная жидкость содержит 0,1% NO_2 . В паре при 100° содержание NO_2 увеличивается до 90%, а полная диссоциация



Рис. 12. Структура окиси азота и наиболее устойчивой формы тетраксидной азота [G. O. E. P., Nature 198, 1081 (1963)]

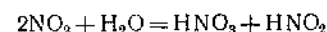
наступает при температуре свыше 140° . Мономер NO_2 (рис. 12 б) относится к «печетным молекулам», и неспаренный электрон, по-видимому, локализован на атоме азота, свойства NO_2 (красно-бурный цвет и легкая димеризация в бесцветную диамагнитную N_2O_4) хорошо соответствуют тому, что можно ожидать для нечетных молекул. NO_2 может довольно легко терять неспаренный электрон (потенциал ионизации 9,91 эв), давая NO_2^+ , *ион нитрония*, рассматриваемый в дальнейшем.

Известно, что димер NO_2 существует в трех изомерных формах [7]. Наиболее стабильна, несомненно, *плоская* молекула $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ (рис. 12 б). При температуре жидкого азота скрученную или неплоскую форму можно уловить на инертную магницу. При температуре около 4°K можно уловить гребную форму, которая дает ИК-спектр, позволяющий предположить для нее строение ONONO_2 . Хотя несомненно, что $(\text{NO}_2)_2$ составляют почти полностью молекулы O_2NNO_2 в газовой и жидкой фазах в обычных условиях вполне возможно, что малые количества быстро исчезающей ONONO_2 играют решающую роль в реакциях $(\text{NO}_2)_2$. Так, многие реакции в газовой фазе наиболее разумно можно объяснить, предположив наличие или быстрое образование NO^\cdot и NO_3^\cdot , и эти радикалы были бы возможными продуктами гомолитического разрыва связи в $\text{ON}-\text{ONO}_2$. Для жидкой $(\text{NO}_2)_2$ большинство химических данных согласуется с наличием или быстрым образованием ионов NO^+ и NO_3^- . Эти ионы являются возможными продуктами

гетеролитического разрыва связи в $\text{ON}-\text{ONO}_2$ в ионизирующих растворителях средней силы, таких, как $(\text{NO}_2)_2$ или смесь $(\text{NO}_2)_2$ с этилацетатом [8]. Таким образом, несмотря на очень небольшую равновесную концентрацию, ONONO_2 может быть промежуточным продуктом между NO_2 , O_2NNO_2 и истинными реагирующими частицами, NO^\cdot , NO^+ , NO_3^\cdot и NO_3^- . Эта интересная гипотеза, согласующаяся с имеющимися данными, еще не доказана.

Некоторые особенности плоской молекулы $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ необычны: 1) большая стабильность плоской молекулы по сравнению с ее скрученной формой, несмотря на максимальное отталкивание в плоской молекуле несвязанных атомов кислорода, 2) необычно длинная $\text{N}-\text{N}$ связь (1,75 Å по сравнению с 1,17 в $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$). Предприимались многие попытки объяснить эти особенности [7], но ни одна из них не является полностью удовлетворительной.

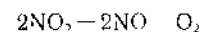
Смесь окислов получают нагреванием нитратов металлов, окислением окиси азота воздухом и восстановлением азотной кислоты или нитратов металлами и другими восстановителями. NO_2 очень токсична и энергично реагирует с металлами. Она реагирует с водой



причем азотистая кислота разлагается, особенно при нагревании



Термическое разложение

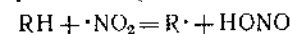


становится заметным при 150° , а полное разложение наступает при 600° .

В водном растворе смесь окислов довольно энергичный окислитель, по силе сравнимый с бромом



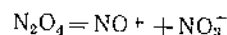
Смеси окислов, «нитрозные газы», используют в органической химии в качестве селективного окислителя, первой стадией в этом процессе является отрыв водорода



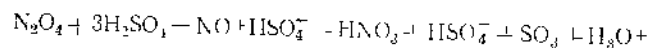
а направление реакции обычно определяется прочностью $\text{C}-\text{H}$ связи. Четырехокись азота была подробно изучена в роли неводного растворителя. Ее электропроводность в жидком состоянии очень мала. Она образует молекулярные продукты присоединения с большим числом донорных соединений азота и кислорода, а также с ароматическими соединениями. Смеси жидкой N_2O_4 с органическими растворителями часто очень активны, например, они растворяют относительно инертные металлы, образуя нитраты, часто сольватированные N_2O_4 . Так, медь энергично реагирует с N_2O_4

в этилацетате с образованием кристаллического $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, из которого получают безводный летучий (при 150—200°) нитрат меди (см. разд. 29.И.3.). Некоторые соединения, полученные таким способом, можно представить как нитрозониевые соли, например $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ как $(\text{NO}^+)_4[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, хотя убедительные доказательства именно такого строения этих веществ отсутствуют.

В безводных кислотах N_2O_4 ионизирована (об ионизации в H_2SO_4 см. выше), причем в безводной HNO_3 она ионизируется почти полностью

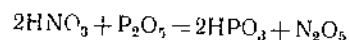


Ионизация в H_2SO_4 протекает полностью в разбавленном растворе, при более высоких концентрациях остается неионизированная N_2O_4 , а при очень высоких концентрациях образуется азотная кислота

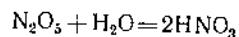


при этом выпrecитализовывается NOHSO_4 . Точный механизм и строение промежуточных соединений, несомненно, сложны, и система все еще полностью не исследована.

Пятиокись азота. Этот окисел N_2O_5 , представляющий собой бесцветные кристаллы, обычно получают дегидратацией азотной кислоты под действием P_2O_5 ; пятиокись азота не очень устойчива (иногда взрывается) и может быть перегнана в токе озонированного кислорода

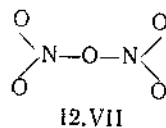


Справедливо считать N_2O_5 ангидридом азотной кислоты



Он растворяется в поглощаемой из воздуха влаге, давая азотную кислоту (см. уравнение выше).

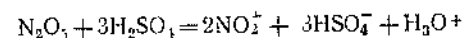
В газовой фазе соединение, по-видимому, [9] имеет структуру типа 12.VII



с нелинейной группой $\text{N}-\text{O}-\text{N}$, хотя угол может быть близок к 180°. Твердый N_2O_5 в своей устойчивой форме представляет собой нитрат нитрония $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$, однако если пар N_2O_5 конденсируется на поверхности, охлажденной до ~90° K, то образуется молекулярная форма, которая устойчива в течение нескольких часов;

при нагревании до ~200° K она быстро перегруппировывается в $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$. Недавно установлено, что нитроний-ион линейен и симметричен, расстояние $\text{N}-\text{O}$ составляет 1,15 Å (ср. с CO_2 , которая изoeлектронна, линейна, симметрична и имеет расстояние $\text{C}-\text{O}$ 1,163 Å). Нитрат-ион — такой же, как в обычных нитратах, — симметричный и плоский.

Подобно N_2O_4 , пятиокись азота в безводных H_2SO_4 , HNO_3 или H_3PO_4 образует ион NO_2^+ , к примеру, по схеме



Многие реакции N_2O_5 в газовой фазе зависят от диссоциации его на NO_2 и NO_3 , причем последний далее реагирует в качестве окислителя. Эти реакции относятся к числу наиболее хорошо исследованных сложных неорганических процессов [10]. В катализируемом N_2O_5 разложении озона стационарная концентрация NO_3 может быть достаточно высокой и позволяет зарегистрировать его спектр поглощения.

12.7. Кислородсодержащие кислоты азота

Азотноватистая кислота. Соли азотноватистой кислоты $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ образуются при обработке NH_2OH амилнитритом в этаноле, содержащем NaOC_2H_5 . Восстановление нитритов амальгамой натрия также дает гипонитриты. Серебряная соль $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ нерастворима в воде, и ион $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ обычно изолируют в виде серебряной соли. Натриевую соль и свободную кислоту можно получить в кристаллическом состоянии, причем кислота образуется при обработке серебряной соли HCl в эфире. Азотноватистая кислота — слабая кислота, $\text{p}K_a = 7$, умеренно устойчивая в растворе. Ее соли щелочных металлов реагируют с CO_2 , образуя N_2O .

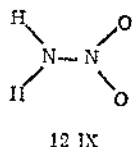
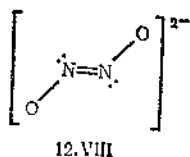
Инфракрасные спектры серебряной, натриевой и ртутной солей свидетельствуют о том, что анион имеет *транс*-конфигурацию (12.VIII).

Недавно было показано, что «соединение», полученное действием окиси азота на раствор Na в жидком аммиаке, которому ранее приписывали формулу NaN_2O , вероятно, не содержит ионов NO^- , равно как и ионов гипонитрита. Предполагают, что оно может содержать *цис*-гипонитрит-ион, но пока нет явных доказательств этого [11].

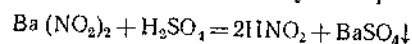
Гипонитриты подвергаются различным реакциям окисления-восстановления в кислых и щелочных растворах в зависимости от условий [12]; однако обычно они проявляют восстановительные свойства.

Известно соединение, называемое *нитрамидом*, которое также является слабой кислотой ($K_{25}^\circ = 2,6 \cdot 10^{-7}$) и является изомером

азотноватистой кислоты. Его строение представлено формулой 12 IX.



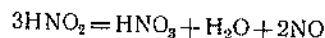
Азотистая кислота. Растворы азотистой кислоты HNO_2 легко получаются подкислением растворов нитритов. Водный раствор, свободный от других ионов, можно получить реакцией



Азотистая кислота — слабая кислота ($K_{25^\circ} = 6,0 \cdot 10^{-6}$). В жидком состоянии кислота неизвестна, тем не менее ее можно получить в газовой фазе; было показано, что ее *транс*-форма более устойчива, чем *цис*-форма на 0,5 ккал/моль. В газовой фазе быстро устанавливается следующее равновесие



Водные растворы азотистой кислоты неустойчивы и быстро разлагаются при нагревании по уравнению



эта реакция обратима.

Нитриты щелочных металлов получают нагреванием нитратов с восстановителями, такими, как уголь, свинец, железо и др.

В органической химии азотистую кислоту широко используют для получения солей диазония. Известны многочисленные органические производные, содержащие NO_2 -группу. Их делят на два

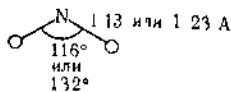
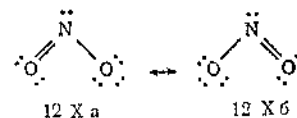


Рис. 12 7. Расстояния в ионе NO_2^- , полученные для AgNO_2 и NaNO_2 .

класса: нитриты $\text{R}-\text{ONO}$ и нитро-соединения $\text{R}-\text{NO}_2$. Подобная изомерия встречается и в некоторых неорганических комплексах с NO_2^- -лигандами, в которых настоящим донорным атомом является или атом азота, или атом кислорода.

В ионных нитритах NO_2^- -ион имеет нелинейное строение (рис 12 7). Различные исследователи сообщили два ряда резко отличающихся данных о строении нитрит-иона; причина расхождения еще

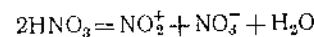
неизвестна, однако ввиду большой ошибки эксперимента в случае AgNO_2 различие может оказаться не столь значительным. Нелинейное строение находит свое объяснение как в методе ВС (12.X), так и в теории МО



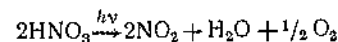
Предполагается, что азот образует три sp^2 -гибридные орбитали, одна из которых занята неподеленной парой, а две другие используются для образования σ -связей с атомами кислорода p_z -Орбитали азота и кислорода используются для образования π -связи.

Азотная кислота HNO_3 и ее соли принадлежат к наиболее важным кислородным соединениям азота. HNO_3 в настоящее время получают превращением атмосферного азота в аммиак, каталитическим окислением аммиака до NO и поглощением NO водой в присутствии кислорода.

Безводная азотная кислота — бесцветная жидкость, кипящая при $84,1^\circ$ и замерзающая в бесцветные кристаллы при $-41,59^\circ$. Чистая кислота самоионизована



причем молярная концентрация каждого вида частиц равна 0,51 при -10° . В разбавленных водных растворах азотная кислота — сильная кислота; в 0,1 М растворе она диссоциирована приблизительно на 93%. Обычный концентрированный раствор азотной кислоты (~70 вес. %) бесцветен, но часто желтеет вследствие фотохимического разложения с образованием NO_2



Так называемая «дымящая» азотная кислота содержит растворенную NO_2 (в количестве большем, чем то, которое может быть гидратировано с образованием $\text{HNO}_3 + \text{NO}$). Концентрированный водный раствор азотной кислоты является сильным окислителем; из металлов только Au , Pt , Rh и Ir устойчивы к ее действию, другие металлы, такие, как Al , Fe и Cr , она «пассивирует». Природа процесса пассивирования неизвестна, но, вероятно, некоторую роль играет образование труднопроницаемой пленки окисла. Только магний может вытеснять водород из азотной кислоты, да и то вначале; взаимодействие с металлами обычно сопровождается восстановлением азота. Золото и платиновые металлы растворяются в царской водке (~3 ч. конц. HCl + 1 ч. конц. HNO_3), которая содержит

свободный хлор и ClNO . Комплексообразование с ионами хлора также является результатом более эффективного действия царской водки по сравнению с азотной кислотой. Неметаллы обычно окисляются концентрированным водным раствором азотной кислоты до окислов или оксо-кислот. Окислительная сила азотной кислоты зависит от ее концентрации, и ниже 2 M кислота фактически не проявляет способности к окислению.

В газовой фазе молекула азотной кислоты имеет плоское строение, хотя вращение группы OH относительно NO_2 , вероятно, заторможено (рис. 12.8).

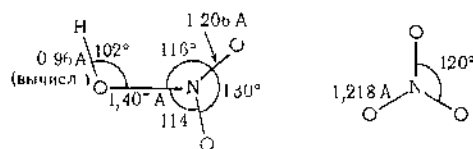


Рис. 12.8. Структура азотной кислоты в газовой фазе и нитрат-иона

Известны нитраты практически всех металлов. Часто они гидратированы и большей частью растворимы в воде. Многие нитраты можно получить в безводном состоянии, некоторые из них возгораются без разложения. Даже нитраты щелочных металлов сублимируются в вакууме при 350—500°, при более высоких температурах наступает разложение до нитритов, а при очень высоких температурах до окислов и перекисей [13]. NH_4NO_3 дает N_2O и H_2O . В нейтральном растворе нитраты могут восстанавливаться, но с трудом. Механизм восстановления еще неясен. Al и Zn в щелочном растворе восстанавливает нитраты до NH_3 .

Нитрат-ион имеет плоское и симметричное строение (рис. 12.8). Такая структура в методе ВС представляется как резонансный гибрид (см. 12.IV, стр. 159), в методе МО предполагается, что азот образует три σ -связи, используя sp^3 -гибридные орбитали, а комбинация p_z -орбиталей атома азота и трех атомов кислорода дает связывающую π -МО, занятую двумя электронами.

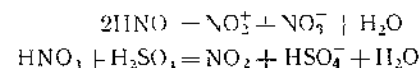
Несмотря на то что в ранних работах утверждалось, что нитрат-ион принадлежит к числу слабых лигандов, недавние исследования показали, что во многих случаях он образует вполне устойчивые координационные соединения даже в водных растворах. Так, соединения $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2\text{M}(\text{NO}_3)_2$, где $\text{M}=\text{Co}$, Ni , плавятся без разложения при $\sim 250^\circ$ и устойчивы по крайней мере до 270° . Нитрат-ион может функционировать как монодентатный лиганд (например, в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$), но, вероятно, ему более свойственно быть бидентатным лигандом, например в $\text{Co}(\text{Me}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и в $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$. В двух последних случаях имеют место необычно высокие координационные числа 8 и 12.

Азотная кислота способна нитровать многие органические соединения, особенно в присутствии серной кислоты. Это свойство является следствием ее ионизации с образованием иона нитрония NO_2^+ .

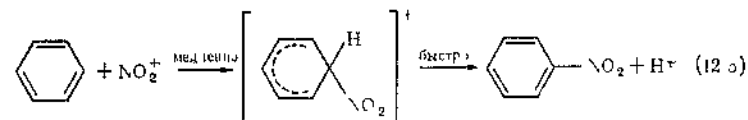
Нитроний-ион. Этот ион NO_2^+ непосредственно возникает не только при ионизации самой азотной кислоты, но и в реакциях нитрования или в растворах окислов азота в азотной кислоте и в других сильных кислотах. Ранние физические измерения, выполненные Ганчем, свидетельствовали о ионизации HNO_3 в серной кислоте. Так, измерения давления пара растворов «азотной кислоты» в серной кислоте свидетельствуют об отклонении таких растворов от поведения идеальных растворов, а криоскопическими измерениями было установлено, что величина фактора Вант Гоффа равна 3. Вследствие этого Ганч предположил, что происходит протонирование азотной кислоты серной кислотой:



В более поздних работах показано, что предположение Ганча не вполне верно, но ионизация действительно происходит. Это исследование было предпринято Хьюзом, Ингольдом и другими, чтобы найти объяснение огромному увеличению скорости нитрования ароматических соединений смесями HNO_3 — H_2SO_4 с увеличением концентрации серной кислоты и объяснить изменения скорости в других средах. Так, скорость нитрования бензола возрастает в 1000 раз при переходе от 80%-ных к 90%-ным растворам H_2SO_4 . Подробные кинетические данные по нитрованию в растворах серной кислоты, нитрометана и ледяной уксусной кислоты были объяснены только в предположении, что атакующей частицей является NO_2^+ ион. Возникновение NO_2^+ -иона можно объяснить ионизацией следующего типа:



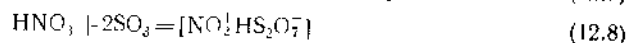
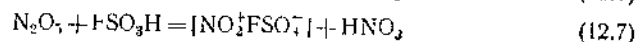
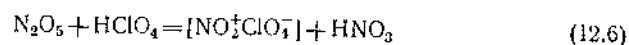
Важность ионизации первого типа подтверждается тем, что добавление ионизированных нитратов к реакционной смеси замедляет реакцию. Истинный механизм процесса нитрования тогда можно представить уравнением (12.5)



Ионизация азотной кислоты в разных средах была подтверждена криоскопическими измерениями; кроме того, было найдено, что

окислы азота ионизируют с образованием ионов нитрония, как уже было отмечено выше. Спектроскопическое изучение подтверждает наличие различных ионов в таких растворах. Так, NO_2^+ -ион можно идентифицировать по полосе около 1400 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния.

Окончательным подтверждением существования ионов нитрония явилось выделение солей нитрония, в которых частота симметричного валентного колебания N—O лежит около 1400 см^{-1} , а длина связи составляет 1,10 Å. Например, кристаллизацией HNO_3 и HClO_4 из раствора в нитрометане можно выделить смесь перхлоратов $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{H}_2\text{O}^+-\text{ClO}_4^-$. Другими реакциями, приводящими к получению кристаллических солей нитрония, являются



Реакции (12.6) и (12.7) в действительности представляют собой просто реакции обмена, поскольку N_2O_5 в твердом состоянии и в растворе безводных кислот существует в виде ионов NO_2^+ и NO_3^- . Реакция (12.8) представляет собой реакцию ангидрида кислоты (SO_3) с основанием ($[\text{NO}_2^+\text{OH}^-]$ (ср. $2\text{NaOH} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2^+\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$)).

Соли нитрония — кристаллические вещества, термодинамически устойчивы, но химически очень активны. Они быстро гидролизуются влагой воздуха; кроме того, $[\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-]$, например, бурно реагирует с органическими веществами, однако в растворе нитробензола его можно использовать для нитрования.

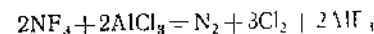
12.8. Соединения с галогенами

Помимо NF_3 , NF_2Cl , NFCI_2 и NCl_3 , известны такие соединения азота с фтором, как N_2F_2 , N_2F_4 , а также галогеназиды XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I). За исключением NF_3 , соединения азота с галогенами реакционноспособные, потенциально опасные вещества, некоторые из них, подобно NFCI_2 , взрывчаты. Наиболее важными соединениями являются фториды [14а, б].

Трифторид азота вместе с небольшим количеством N_2F_4 получают электролизом раствора фторида аммония в безводной HF . Тетрафторгидразин вместе с N_2F_4 получают гомогенной реакцией NF_3 с ртутью в электрическом разряде или гетерогенным восстановлением NF_3 раскаленными металлами. В медном реакторе, используемом в качестве катализатора, фтор, разбавленный азотом, реагирует гладко и экзотермично с аммиаком. При избытке фтора об-

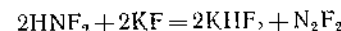
разуется только NF_3 , а с избытком аммиака образуются также N_2F_2 и N_2F_4 , при определенных условиях можно получить дифторамин NHF_2 .

Трифторид азота (т. кип. -129°) представляет собой очень устойчивый газ, который обычно вступает в реакцию только выше $250-300^\circ$, однако с AlCl_3 он легко реагирует при 70°

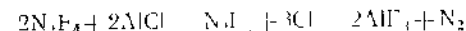


При комнатной температуре он не реагирует с водой и с большинством других реагентов, не разлагается при нагревании в отсутствие металлов-восстановителей. При нагревании в присутствии акцепторов фтора, подобных меди, происходит фторирование металла и образование N_2F_4 . Молекула NF_3 имеет пирамидальное строение и очень небольшой дипольный момент (см. стр. 133) и по видимому, полностью лишена донорных свойств.

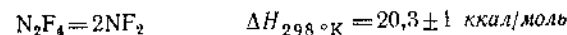
Дифтордiazин N_2F_2 — газ, существует в *цис-транс*-формах, которые можно разделить методом газовой хроматографии. Оба изомера — реакционноспособные соединения, но *транс*-изомер менее активен, несмотря на то что термодинамически он менее устойчив. Строение изомеров было подтверждено микроволновыми и ЯМР-спектрами [15а, б]. Наилучшим методом получения дифтордiazина является реакция KF с дифтораминам, который в свою очередь получают из мочевины (см. ниже) [16а]



Чистый *транс*-изомер можно получить в соответствующих условиях с выходом около 45% следующим образом [16б]

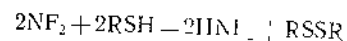


Тетрафторгидразин N_2F_4 , так же как и NF_3 , является газом (т. кип. -73°), наилучший способ получения его — отмеченная ранее реакция NF_3 с медью. Изучение микроволнового спектра показало, что его строение подобно строению гидразина. Интересна его легкая диссоциация в газовой и жидкой фазах в соответствии со следующим уравнением:

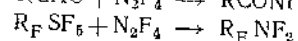
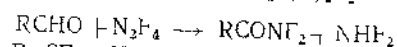
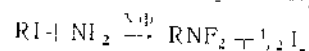
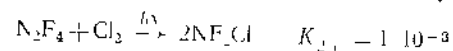


которой и объясняется его высокая реакционная способность. Радикал дифторамина NF_2 оказывается поразительно устойчивым. ЭПР-спектр и электронные спектры свидетельствуют, что он обладает нелинейным строением (ср. OF_2 , O_3 , SO_2 , ClO_2), причем неспаренный электрон находится на почти чистой π -МО. Таким образом, он представляет собой еще одну сравнительно устойчивую «нечетную молекулу».

Вследствие столь легкой диссоциации можно ожидать, что для N_2F_4 будут характерны типичные реакции свободных радикалов [14, 17]. Так, он отрывает водород от тиолов



и вступает в другие реакции, аналогичные следующим:



При 300° он также реагирует с NO, а быстрое «закаливание» реакционной смеси в жидком азоте дает фиолетовый нитрозодифторамина [17] ONNF₂. Это соединение неустойчиво.

Треххлористый азот образуется в виде бледно-желтого масла (т. кип. ~71°) при хлорировании слегка подкисленных растворов хлорида аммония. Он превращается в взрывчат при температуре, превышающей его температуру кипения на свету или в присутствии органических соединений. В отличие от NF₃ ($\Delta H_f^\circ = -26$ ккал/моль) треххлористый азот эндотермичен ($\Delta H_f^\circ = 55,4$ ккал/моль) и отличается от NF₃ также легким гидролизом с образованием NH₃ и HOCl.

Взаимодействие брома с аммиаком в растворе при pH > 6 дает NBr₃, который можно экстрагировать CHCl₃; это соединение очень быстро разлагается; ультрафиолетовый спектр более щелочных растворов свидетельствует о присутствии NH₂Br и NBr₂ [18].

При комнатной температуре иод взаимодействует с концентрированным раствором аммиака, давая черные взрывчатые кристаллы NI₃·NH₃. С жидким аммиаком идет более сложная реакция [19].

Галогеноамины. Это соединения типа H₂NX и HNX₂, где вместо H может быть также органический радикал. Из них были выделены хлорамины H₂NCl, а также HNF₂ и H₂NF; вероятно, существуют HNCI₂, H₂NBr и HNBBr₂, но они весьма неустойчивы. Полагают, что при хлорировании водного раствора аммиака NH₂Cl образуется при pH > 8,5, HNCI₂ при pH 4,5—5 и NCl₃ при pH < 4,4. Дифторамина, бесцветная взрывчатая жидкость (т. кип. 23,6°), может быть получен, как указывалось ранее, или подкислением серной кислотой водного раствора фторированной мочевины; гидролиз CO(NH₂)NF₂ дает HNF₂ [16]. Действием хлора и KF его можно превратить в CINF₂ [20].

Оксогоалогениды азота [21]. Существуют два ряда этих соединений, которые формально можно считать сотями нитрония и нитрозония, но, поскольку в действительности эти соединения кова-

лентны, они не были рассмотрены при обсуждении химии соответствующих ионов. Известные соединения и их некоторые свойства представлены в табл. 12.3.

Таблица 12.3

Физические свойства нитрозил- и нитрилоксида

	FNO ^a	CINO	BrNO	INO ₂ ¹	CINO ₂ ^a
Цвет газа	Бесцветный	Оранжево-желтый	Горючий	Бесцветный	Бесцветный
Т. пл., °C	—133	—12	—56	—160	—145
Т. кип., °C	—60	—5	0	72	—15
Строение	Плоский	Плоский	Плоский	Плоский	Плоский ^b
Длина связи, Å	1,52	1,95 ± 0,01	2,11 ± 0,02	1,35	1,79
Длина связи, Å	1,13	1,14 ± 0,02	1,15 ± 0,01	1,23	1,23
Угол X—N—O, град	110	116 ± 2	114	—	—
Угол O—N—O, град	—	—	—	125 (предполагается)	125 (предполагается)

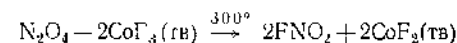
^a Точность структурных параметров неизвестна

^b Симметрия молекулы C_{2v}

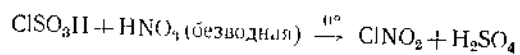
Все нитрозилгалогениды можно получить прямым взаимодействием галогенов с окисью азота, равно как и другими методами. Их устойчивость быстро уменьшается в последовательности FNO, CINO, BrNO. CINO обычно загрязнен продуктами разложения (до Cl₂ и NO), степень разложения достигает 0,5% при комнатной температуре; BrNO разлагается на ~7% при комнатной температуре и давлении 1 ат.

Все три соединения очень активны и являются сильными окислителями, способными взаимодействовать со многими металлами. Под действием воды они все разлагаются с образованием HNO₃, HNO₂, NO и HX. Их строение свидетельствует о том, что они являются ковалентными соединениями. С точки зрения метода МО можно считать, что атом азота имеет *sp_xp_y*-гибридизацию, причем две из трех *sp_xp_y*-гибридных орбиталей используются для образования σ-связей с X и O, а третья занята неподеленной парой; атом азота образует π-связь с кислородом, используя свою *p_z*-орбиталь.

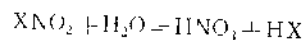
Известными галогеннитрилами являются FNO₂ и CINO₂. Удобным способом получения первого служит реакция



ClNO_2 нельзя получить прямым синтезом из NO_2 и Cl_2 , однако его можно получить с превосходным выходом реакцией



Оба соединения весьма активны и оба взаимодействуют с водой



Структура их полностью не известна, но определенно установлено, что они плоские, как это и можно было предположить из рассмотрения методом ВС, в то же время их можно считать образованными из NO_2^- заменой O^- на F или Cl.

Литература

- Addison C. C., Lewis J., *Quart. Rev.*, **9**, 115 (1955).
Химия окиси азота и ее комплексы с металлами
- Addison C. C., Logan N., *Adv. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 72 (1961).
Исчерпывающий обзор по безводным нитратам металлов
- Addison C. C., *In Free Radicals in Inorganic Chemistry*, *Advances in Chemistry Series*, № 36, p. 14.
 NO_2 , реакции N_2O_4 и нитраты металлов. Обзор с библиографией.
- Andrieh L. F., Kleinberg J., *Non Aqueous Solvents: Application as Media for Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1953.
Использование жидкого аммиака в качестве растворителя.
- Одрит Л., Огг Б., *Химия гидразина*, ИЛ, М., 1954.
- Beckman L. J., Fessler W. A., Kise M., *Chem. Rev.*, **51**, 319 (1951).
Химия хлористого нитрозила
- Brotherton T. K., Lynn J. W., *Chem. Rev.*, **59**, 841 (1959).
Синтезы и химия цианогена.
- Clark F., *Hydrazine*, Mathieson Chemical Company, 1953.
- Closson W. D., Gray H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 290 (1963).
Электронное строение азидов.
- Evens B. L., Yoffee A. D., Gray P., *Chem. Rev.*, **59**, 515 (1959), Gray P., *Quart. Rev.*, **17**, 441 (1963).
Химия азидов.
- Evens R. F., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **12**, 146 (1962).
Органическая химия гидразина
- Field B. O., Hardy C. J., *Quart. Rev.*, **18**, 361 (1964).
Неорганические нитраты и нитрато соединения.
- Franklin E. C., *The Nitrogen System of Compounds* (American Chemical Society Monograph, № 68), Rheinhold, New York, 1935.
Классическая работа, содержащая большое число сведений об аммиаке и родственных ему соединениях.
- Furst A., Berlow R. C., Hooton S., *Chem. Rev.*, **65**, 51 (1965).
Каталитическое восстановление органических соединений гидразином, димин в качестве промежуточного продукта
- Gray P., *Royal Institute of Chemistry Monograph*, № 4, London, 1958.
Химия N_2O_4
- Hünig S., Müller H. R., Thier W., *Angew. Chem. (Internat)*, **4**, 271 (1965).
Химия димина, его источники и реакции.

- Jennings K. R., Linnett J. W., *Quart. Rev.*, **12**, 116 (1957).
Спектроскопические и химические свойства активного азота
- Jolly W. L., *The Inorganic Chemistry of Nitrogen*, Benjamin, New York, 1964.
- Jolly W. L., Hallada C. J., in *Non-Aqueous Solvent Systems*, Academic Press, New York, 1965.
Обзор по жидкому NH_3 .
- Lewis J., *Sci. Progr.*, **47**, 206 (1959).
Химия окиси азота и ее комплексы с металлами
- McLaren A. C., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **12**, 54 (1962).
Термические переходы в нитратах щелочных металлов
- Mannella G. G., *Chem. Rev.*, **63**, 1 (1963).
Активный азот. Исчерпывающий обзор по спектроскопическим характеристикам.
- Mellor's *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. VIII, Supplement 1, Nitrogen, Part I, Longmans Green, London, 1964.
- Miller C. E., *J. Chem. Educ.*, **42**, 274 (1965).
Гидрирование динитром
- Orville Thomas W. J., *Chem. Rev.*, **57**, 1179 (1957).
Валентные связи в соединениях азота
- Reed R. A., *Royal Institute of Chemistry Lectures*, № 5, London, 1957.
Гидразин и его производные.
- Smith H., *Organic Reactions in Liquid Ammonia*, Wiley, New York, 1963.
- Stern S. A., Mullhaupt J. T., Kay W. B., *Chem. Rev.*, **60**, 185 (1960).
Исчерпывающий обзор по физическим свойствам азотной кислоты.
- Symposium on Inorganic Chemistry of Nitrogen, *Chem. Soc. (London)*, Spec. Publ., № 10 (1957).
Соединения нитрония, химия N_2O_4 , синтезы H_2SO_4 с NO в качестве катализатора, галогенпроизводные аммиака
- Turney T. A., Wright G. A., *Chem. Rev.*, **59**, 497 (1959).
Азотистая кислота и нитрозирование
- Yost D. M., Russell H., *Systematic Inorganic Chemistry* (of the 5th and 6th Group Elements), Prentice-Hall, New York, 1946.
Избранные разделы химии азота.
- Фокин А. В., Косырев Ю. М., О химии дифтораммиака *Усп. хим.*, **35** (11), 1897 (1967).
1. Wheatley P. J., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1721.
 - 2a. Ferrarri A., Braibanti A., Bigliardi G., *Acta Cryst.*, **16**, 498 (1963); Ferrarri A., Braibanti A., Bigliardi G., Dallavalle F., *Zeit. Krist.*, **119**, 284 (1963).
 - 2b. *Chem. and Eng. News*, July 5, 1965, p. 38.
 3. Smith J. van R., *Chem. and Ind.*, **1964**, 2019; Colvin C. I., Fearnow P. W., Keenan A. G., *Inorg. Chem.*, **4**, 173 (1965).
 - 4a. Melia T. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 95 (1965).
 - 4b. Sharp D. W. A., Thorley J., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3557.
 5. Longhi R., Ragsdale R. O., Drago R. S., *Inorg. Chem.*, **1**, 768 (1962).
 6. Beattie I. R., *Progr. Inorg. Chem.*, **5**, 1 (1963).
 7. Fateley W. G., Bent H. A., Crawford B., Jr., *J. Chem. Phys.*, **31**, 204 (1959), Bent H. A., *Inorg. Chem.*, **2**, 747 (1963).
 8. Addison C. C., *Angew. Chem.*, **72**, 193 (1960).
 9. Hisatsune I. C., Devlin J. P., Wada Y., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1641 (1964).

10. Schott G., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., 80, 1841 (1958).
11. Goubeau J., Laitenberg K., Z. anorg. Chem., 320, 78 (1963).
12. Hughes M. N., Siedman G., J. Chem. Soc., 1963, 1239, 4230.
13. Hardy C. J., Field B. O., J. Chem. Soc., 1963, 5130.
- 14a. Hoffman C. J., Neville R. G., Chem. Rev., 62, 1 (1962).
- 14b. Colburn C. B., Adv. Fluorine Chem., 3, 92 (1963).*
- 15a. Noggle J. H., Baldeschwieler J. D., Colburn C. B., J. Chem. Phys., 37, 182 (1962).
- 15b. Kuczkowski R. L., Wilson E. B., Jr., J. Chem. Phys., 39, 1030 (1963).
- 16a. Lawton E. A., Pilipovitch D., Wilson R. D., Inorg. Chem., 4, 118 (1965).
- 16b. Hurst G. L., Khayat S. I., J. Am. Chem. Soc., 87, 1620 (1965).
17. Colburn C. B., et al., Inorg. Chem., 2, 24, 131 (1963); Johnson F. A., Freeman J. P., in Inorganic Free Radicals, Advances in Chemistry Series, No 36, A. C. S., Washington, pp. 123, 128.
18. Galai-Gorchev H., Morris J. C., Inorg. Chem., 4, 899 (1965).
19. Jander J., Engelhard A., Proc. I.C.C.S., 1964, 330.
20. Firth W. C., Inorg. Chem., 4, 254 (1965).
21. George J. W., Prog. Inorg. Chem., 2, 33 (1960), Hoffman C. J., Neville R. G., Chem. Rev., 62, 1 (1962).

* Панкратов А. В., Усп. химии, 1963, 137

13

КИСЛОРОД

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

13.1. Типы окислов

Атом кислорода имеет электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^4$. Кислород образует соединения со всеми элементами, за исключением He, Ne и, возможно, Ag; при обычной или повышенной температуре он непосредственно взаимодействует со всеми остальными элементами в свободном виде, исключая галогены, несколько благородных металлов и инертные газы. В земной коре содержится около 50 вес. % кислорода. Большая часть неорганической химии посвящена химии кислородных соединений. Это видно уже хотя бы по тому, что большая доля химии касается наиболее важного соединения кислорода — воды.

Как элемент второго периода, кислород подчиняется правилу октета, и завершенная электронная структура может быть достигнута такими же путями, как в случае азота, а именно: а) приобретением электронов с образованием O^{2-} , б) образованием двух простых ковалентных связей (например, $R-O-R$) или двойной связи (например, $O=C=O$), в) приобретением одного электрона и образованием одной простой связи (например, в OH^-) и г) образованием трех или четырех ковалентных связей (например, R_3OH^+ и т. д.).

Существует ряд бинарных соединений кислорода, значительно различающихся по своей природе. Изменение физических свойств соответствует изменению типов связи от почти чисто ионной до почти исключительно ковалентной. Некоторые характерные представители окислов и их свойства приведены в табл. 13.1.

Образование оксид-иона O^{2-} из молекулярного кислорода требует затраты значительной энергии: 227 ккал/моль

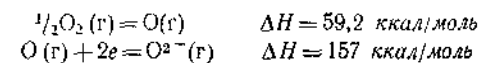


Таблица 13.1

Некоторые окислы

Соединение	Физическое состояние	Свойства
<i>Кристаллические окислы</i>		
CaO	Белое твердое вещество, т. пл. 2580°	Ионная решетка, основной
SiO ₂	Бесцветные кристаллы, т. пл. 1710° ^a	Бесконечная трехмерная решетка; кислотный
BeO	Белое твердое вещество, т. пл. 2570°	Полуионный, амфотерный
Th _{0,7} Y _{0,3} O _{1,65}	Белое кристаллическое вещество	Решетка флюорита с некоторыми недостающими O ²⁻ -ионами, типичный смешанный окисел металлов
FeO _{0,96}	Черное твердое вещество	Решетка NaCl с некоторым количеством ионов Fe ³⁺ и наличием вакантных катионных пустот
<i>Молекулярные окислы</i>		
CO	Бесцветный газ	Инертен, не обладает ни кислотными, ни основными свойствами
SO ₂	Бесцветный газ	Ангидрид кислоты
OsO ₄	Летучее твердое вещество, светло-желтого цвета, т. пл. 41°	Легко восстанавливается до Os
Cl ₂ O ₇	Взрывчатое бесцветное масло	Ангидрид HClO ₄

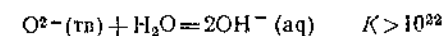
^a β Кристобалит см стр. 319

Более того, при образовании ионного окисла должна быть затрачена энергия на испарение и ионизацию атомов металла. Тем не менее существуют многие почти чисто ионные окислы, и они крайне устойчивы вследствие очень высокой энергии кристаллической решетки, содержащей сравнительно небольшой (1,40А) двухзарядный оксид-ион. В действительности энергия решетки часто настолько велика, что позволяет атомам металла ионизироваться до необычно высокой степени окисления. Многие металлы образуют окислы со степенью окисления, не встречающейся в их других соединениях, за исключением, возможно, фторидов и некоторых комплексов. Примерами таких высших окислов являются MnO₂, AgO и PrO₂. Многие из высших окислов имеют нестехиометрический состав

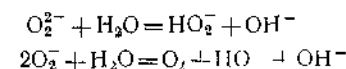
Иногда энергия решетки недостаточно велика для полной ионизации, в этих случаях образуются окислы, имеющие в значительной мере ковалентный характер, например В₂O₃ и В₂O₅. Наконец, другим предельным случаем являются многочисленные окислы, подобные CO₂, окислам азота и фосфора, SO₂, SO₃ и т. д., которые по существу являются ковалентными молекулярными соединениями. Такие окислы являются газами, летучими твердыми веществами или жидкостями. Даже в «ковалентных» окислах часто встречаются необычно высокие *формальные* степени окисления, как в OsO₄, CrO₃, SO₃ и т. д.

По химическим свойствам окислы удобно классифицировать в соответствии с их кислотным или основным характером в водной системе.

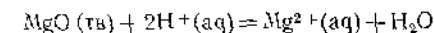
Основные окислы. Несмотря на то что рентгенографическое изучение подтвердило существование дискретных оксид-ионов O²⁻ (а также перекисных O₂²⁻ и надперекисных O₂⁻-ионов), эти ионы не могут существовать в водном растворе в сколько-нибудь заметной концентрации вследствие гидролиза



Аналогично для O₂²⁻ и O₂⁻-ионов также справедливо следующее превращение.

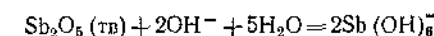
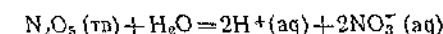


Таким образом, с водой не взаимодействуют только те ионные окислы, которые нерастворимы в ней. Ионные окислы можно рассматривать и как *ангидриды оснований*. Если они нерастворимы в воде, то обычно растворяются в разбавленных растворах кислот, например

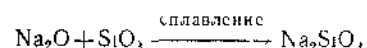


однако в некоторых случаях после прокалывания при высокой температуре тот же окисел, например MgO, становится очень инертным, вполне устойчивым к действию кислот.

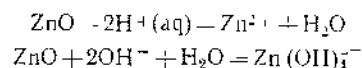
Кислотные окислы. Ковалентные окислы неметаллов обычно являются кислотными окислами, которые при растворении в воде дают растворы кислот. Такие окислы называют *ангидридами кислот*. Нерастворимые в воде окислы некоторых менее электроположительных металлов, относящиеся к этому классу соединений, обычно растворимы в основаниях. Таким образом, происходят следующие реакции:



Основные и кислотные окислы часто реагируют между собой с образованием солей



Амфотерные окислы проявляют кислотные свойства по отношению к сильным основаниям и основные — по отношению к сильным кислотам

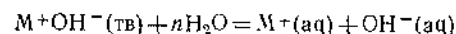


Другие типы окислов. Существует большой ряд других окислов; некоторые из них сравнительно инертны, нерастворимы ни в кислотах, ни в основаниях, например N_2O , CO и MnO_2 ; реакция MnO_2 (или PbO_2) с кислотами (например, с концентрированной HCl) является окислительно-восстановительной реакцией, а не кислотно-основной.

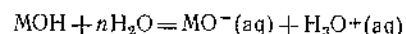
Известны также многие нестехиометрические окислы. Они обычно состоят из множества плотноупакованных оксид-ионов, а некоторые пустоты этой структуры заполнены ионами металлов. Если для данного металла характерны различные степени окисления, то получаются нестехиометрические соединения. Так, закись железа, по-видимому, никогда не имеет состав FeO , а обычно ее состав колеблется в пределах $\text{FeO}_{0.90}$ — $\text{FeO}_{0.95}$ в зависимости от способа получения. Химия смешанных окислов металлов развита довольно подробно (см. также стр. 68, ч. 1).

Следует отметить, что, если данный элемент образует несколько окислов, окисел с наивысшей формальной степенью окисления элемента (обычно считают его более ковалентным) является более кислотным (ср. правила зависимости констант диссоциации кислот от формального заряда в гл. 6). Так, в случае хрома имеем: CrO — основной окисел; Cr_2O_3 — амфотерный и CrO_3 — полностью кислотный.

Гидроксил-ион. Дискретные гидроксил-ионы существуют только в гидроокисях наиболее электроположительных элементов, таких, как щелочные и щелочноземельные металлы. Для таких ионных соединений растворение в воде приводит к образованию гидратированных ионов металла и гидратированных гидроксил-ионов

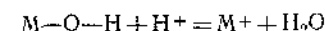


Эти соединения являются сильными основаниями. В другом предельном случае, когда связь M—O ковалентна, диссоциация может происходить (в различной степени) следующим образом:

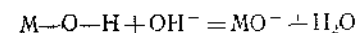


И эти соединения должны быть кислотами. Амфотерные гидроокиси

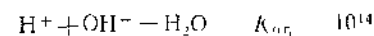
могут диссоциировать как основания и как кислоты, причем диссоциации по первому типу способствует присутствие сильной кислоты



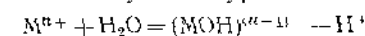
по второму типу — присутствие сильного основания



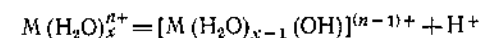
вследствие того что образование воды чрезвычайно выгодно термодинамически



Аналогично гидролитические реакции многих ионов металлов могут быть представлены следующим уравнением

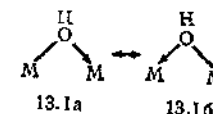


Однако вследствие того, что такие ионы координированы с молекулами воды, более правильным уравнением будет

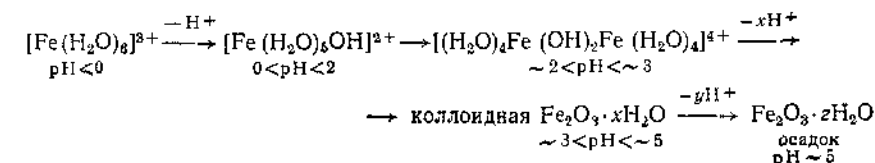


Таким образом, можно считать, что чем более ковалентна связь M—O , тем более кислыми становятся атомы водорода гидратированного иона, однако, к сожалению, в настоящее время отсутствует какая-либо корреляция между кислотностью гидратированных ионов и свойствами металлов (см. также стр. 191, ч. 1).

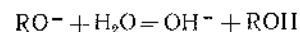
Ион гидроксила способен образовывать мостики между ионами металла. Так, существуют разнообразные соединения переходных и непериодических металлов, содержащие мостиковые OH -группы, например $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$. Образование мостиков происходит почти так же, как в случае Cl или F (см. схему 13.1)



Образование гидроксо-мостиков происходит на ранних стадиях осаждения гидратированных окислов металлов. В случае иона Fe^{3+} осаждение $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, которую обычно не слишком правильно представляют в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, протекает через ряд последовательных стадий:



Алкоксид-ионы RO^- по своим свойствам аналогичны OH^- -иону. Как правило, они даже более сильные основания, которые немедленно гидролизуются водой



В настоящее время известно значительное число алкоксидов металлов, многие из них стехиометрически аналогичны гидроокисям, например $Ti(OH)_4$ и $Ti(OR)_4$. Эти соединения весьма активны и по мере усложнения радикала R все более приобретают свойства органических соединений, особенно в отношении физических свойств; такие алкоксиды обычно полимеры, их координационные числа вследствие существования мостиковых RO^- -групп больше, нежели те, о которых свидетельствует простая стехиометрия.

13.2. Ковалентные соединения, стереохимия кислорода

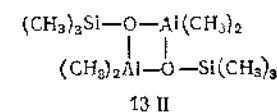
Двухкоординационные соединения. Обычно координационное число кислорода равно двум, и в большинстве своих соединений он образует две простые связи, как, например, в воде, эфирах, спиртах и т. д. Во всех таких соединениях имеются две пары несвязывающих электронов, которые играют роль в стереохимии. Существует несколько объяснений того положения, что угол $X-O-X$ связи более близок к тетраэдрическому, чем к 90° ; прямой угол можно было бы ожидать, если бы кислород использовал для образования связей две чистые p -орбитали. В соответствии с одним из этих объяснений, предполагается, что гибридизация орбиталей кислорода приближается к тетраэдрической sp^3 . Таким образом, как и в случае трехвалентных соединений азота, неспаренные электроны не распределены симметрично около атома кислорода, а занимают пространственно направленные гибридные орбитали. Углы $R-N-R$ в соединениях R_3N , по-видимому, всегда меньше 109° ; предполагается, что это является следствием большего отталкивания между несвязывающими электронными парами и электронами связи, чем отталкивание между электронами двух связей; это явление в свою очередь объясняют тем, что электроны связи концентрируются в основном в направлении химических связей. Какова степень правдоподобности этого объяснения, не ясно, но тем не менее в некоторых соединениях кислорода углы между связями даже превышают 109° , как это иллюстрируют следующие примеры: OSl_2 ($\sim 113^\circ$), $(CH_3)_3O$ (111°) и озон (127°). Следует отметить, что нет достаточных оснований предполагать, что центральный атом имеет тенденцию образовывать четыре эквивалентные sp^3 -гибридные орбитали и что все отклонения углов от точных тетраэдрических должны являться следствием влияния других сил. Если все четыре орбитали исполь-

зуются неодинаковым образом, то нет никаких причин, по которым они стремились бы быть по существу идентичными. Следовательно, можно просто принять, что наличие разных углов между связями в соединениях R_3N и R_2O означает несколько изменяющуюся степень гибридизации, которая все же гораздо ближе к sp^3 , чем к p^2 или p^3 (т. е. использование чистых p -орбиталей центральным атомом). Однако другие факторы, такие, как возможность существования несколько изогнутых связей (т. е. несоответствие направления орбиталей с межъядерными осями), ван-дер-ваальсово и межэлектронное отталкивание, несомненно, также оказывают влияние на величину углов, поэтому гибридизация не должна приниматься слишком буквально, хотя кажется вероятным, что гибридизация все же является главным фактором.

Трехкоординационные соединения. К соединениям этого класса относятся главным образом ионы оксония, т. е. H_3O^+ , R_2OH^+ , ROH_2^+ , R_3O^+ , и донорно-акцепторные комплексы с кислотами

Льюиса, подобные $F_3B-\overset{+}{O}(C_2H_5)_2$. Образование ионов оксония совершенно аналогично образованию ионов аммония NH_4^+ , RNH_3^+ , ..., R_4N^+ .

Как можно было ожидать, исходя из предположения, что гибридизация орбиталей кислорода примерно приближается к sp^3 , трехкоординационные соединения кислорода обычно должны иметь пирамидальную структуру. Кажущееся исключение представляет соединение 13.II, в котором три связи кислорода копланарны или близки к этому [1]. Причиной может быть наличие $p\pi-d\pi$ -связей или $O \rightarrow Si$, или $O \rightarrow Al$, или и тех и других одновременно



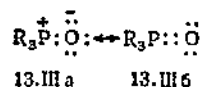
Ранее уже были приведены разные примеры, когда соединения R_2O являются донорами. В гидратированных катионах вода, которую можно рассматривать в качестве прототипа таких соединений R_2O , проявляет донорные свойства, например в $[Be(OH_2)_4]^{2+}$, хотя прочность связи в таких гидратах может быть в заметной степени, если не полностью, обязана ион-дипольному взаимодействию. Механизм гидролиза многих ковалентных галогенидов, подобных $SiCl_4$, включает, вероятно, первоначальное образование донорной связи между молекулой воды (или OH^- -ионом) и центральным атомом.

Четырехкоординационный кислород. Несмотря на то что максимальное координационное число кислорода равно четырем, оно достигается весьма редко. Оксид-ион часто четырехкоординационен

в ионных или частично ионных окислах. В соединениях $OM_4(OCOR)_6$, где M представляет собой Be или Zn , кислород четырехкоординационен (см. рис. 9.3, стр. 75). Несомненно, что $O-M$ связи здесь имеют значительный ионный характер, и хотя кислород четырехкоординационен, он не истинно четырехвалентен.

Кратные связи. Подобно азоту, кислород проявляет значительную способность образовывать двойные связи. Они могут быть pp - pp -типа, как в кетонах, карбоновых кислотах, CO , CO_2 , N_2O , NO и т. д. и в резонансных структурах, основанных на истинном электронном состоянии частиц, подобных NO_2^- и NO_3^- -ионам.

Для кислорода возможно также образование дативной dp - pp -двойной связи с элементами второго и третьего периода. По природе перекрывания она подобна ранее рассмотренной связи в $(H_3Si)_3N$. В дисилоксане $(SiH_3)_2O$ угол $Si-O-Si$ очень велик; точная величина его не известна, но он определенно $\geq 150^\circ$. Это можно объяснить тенденцией заполненных pp -орбиталей кислорода перекрываться с пустыми dp -орбиталями кремния. В пределе это может привести к углу $Si-O-Si$, равному 180° . В окисях фосфинов R_3PO и сульфоксидах R_3SO , несомненно, существует некоторая dp - pp -связь, т. е. реальное состояние $P=O$ или $S=O$ -связей описывается резонансом между 13.IIIa и 13.IIIб, где одна пара электронов в 13.IIIб находится на связывающей орбитали, образованной pp - dp -перекрыванием. Для окисей аминов это, конечно, невозможно, и связь в NO , в молекуле окиси амина по существу можно записать только как $\ddot{N}:\ddot{O}^-$



Некоторые комплексы переходных металлов имеют линейные мостики $M-O-M$, например $[Cl_5Ru-O-RuCl_5]^{4-}$; магнитные свойства и строение их можно объяснить только при помощи dp - pp -связи с участием кислорода.

Оксо-кислоты и оксо-анионы. Кислород входит в состав огромного числа оксо-кислот и оксо-анионов различных типов. Связи в них преимущественно ковалентные с изменяющейся степенью ионного характера и различной степенью кратности. Обычные мономерные оксо-анионы — NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , CO_3^{2-} и т. д. Существуют анионы, подобные $S_2O_7^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$ и $P_2O_4^{4-}$, имеющие кислородные мостики, а также и линейные, циклические и пространственные более высокомолекулярные частицы, как, например, в силикатах и молибдатах. Известно также несколько ди-

мерных ионов, например $P_2O_8^{4-}$ и $S_2O_4^{2-}$, в которых мостики отсутствуют.

Образование цепей. Для кислорода еще менее характерно образование цепей, чем для азота. В перекисях и надперекисях имеются два смежных атома кислорода, в озоне, O_3F_2 и O_8^- -ионе — три и в O_4F_2 , возможно, имеется цепь из четырех атомов кислорода. Все соединения с тремя или четырьмя атомами кислорода в цепи очень неустойчивы. Сера и селен имеют большую способность образовывать цепи, причем сера в этом отношении, вероятно, уступает только углероду.

ЭЛЕМЕНТ

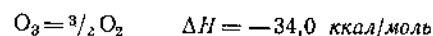
13.3. Распространение в природе, свойства и аллотропия

В природе встречаются три изотопа кислорода: ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,0374%) и ^{18}O (0,2039%). Обогащение воды редкими изотопами, и в частности ^{18}O , достигается фракционированной перегонкой, причем в настоящее время доступны кислородные соединения, содержащие до 97 ат. % ^{18}O и до 4 ат. % ^{17}O . Изотоп ^{18}O широко используют при изучении механизмов реакций кислородных соединений. Хотя ядра атома ^{17}O имеют ядерный спин, все же вследствие низкого относительного содержания этого изотопа даже для обогащенных им образцов необходим очень чувствительный ЯМР-спектрометр. Как для органических, так и для неорганических соединений резонансный сигнал наблюдается в более низких полях для кислорода с двойной связью ($=O$) по сравнению с кислородом с простыми связями ($-O-$). Сдвиги могут коррелироваться с низкоэнергетическими переходами в ультрафиолетовом или видимом спектре, так как взаимодействие основного с возбужденным состоянием под влиянием магнитного поля подобно или идентично взаимодействиям, вносящим важный вклад в химический сдвиг [2]. Важное применение ЯМР на ядрах ^{17}O связано [3] с установлением различия между молекулами воды, связанными в комплекс, например $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, и водой растворителя; аналогично были изучены реакции обмена воды в комплексных ионах.

Кислород существует в двух аллотропических модификациях; обычная устойчивая O_2 и озон O_3 . Молекула O_2 парамагнитна в газообразном, жидком и твердом состояниях и имеет довольно высокую энергию диссоциации (117 ккал/моль). Как уже было отмечено ранее (стр. 81, ч. 1), метод ВС в своем простейшем варианте предсказывает следующее электронное строение молекулы кислорода $:\ddot{O}::\ddot{O}:$, которое хотя и объясняет прочность связи, но не может объяснить парамагнетизм. И наоборот, но уже только в порядке обозначения

известного факта, можно записать $\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}\cdot$, чтобы объяснить наличие двух неспаренных электронов, но в этом случае едва ли можно ожидать такой высокой энергии, какая была найдена, поскольку энергии простых связей N—N, O—O и F—F равны 32 (в N₂H₄), 33 (в H₂O₂) и 37 (в F₂) ккал/моль соответственно. С другой стороны, метод МО в своем простейшем варианте предсказывает, что порядок связи равен 2 и что молекула должна быть парамагнитной (стр. 112, ч. 1). Подобно NO, в которой неспаренный электрон занимает разрыхляющую (π^*) МО, молекулы кислорода ассоциируются очень слабо: образования симметричной молекулы O₄ путем спаривания электронов, по-видимому, не происходит даже в твердом состоянии. Кислород как в жидком, так и в твердом состоянии окрашен в бледно-голубой цвет.

Озон обычно получают действием тихого электрического разряда на кислород; концентрация озона, полученного таким способом, достигает 10% O₃. Озон — диамагнитный газ голубоватого цвета. Чистый озон можно получить фракционированным сжижением его смеси с кислородом. Возможно образование двухфазной жидкой системы, одна из этих фаз устойчива и содержит 25% озона, другая, интенсивно окрашенная в фиолетовый цвет и содержащая 70% озона, взрывчата, подобно самому жидкому озону (т. кип. —112°). В твердом состоянии озон (т. пл. —193°) имеет черно-фиолетовый цвет. Небольшие количества озона образуются при электролизе разбавленного раствора серной кислоты, в некоторых химических реакциях, приводящих к образованию элементарного кислорода, и при облучении кислорода ультрафиолетовым светом. Следы озона находятся в верхних слоях атмосферы, причем в максимальной концентрации на высоте ~25 км. Озон очень эндотермичен, но тем не менее в отсутствие катализаторов или без ультрафиолетового



облучения он разлагается довольно медленно даже при 250°.

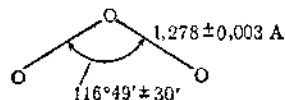
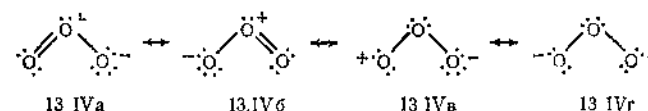


Рис. 13.1. Структура озона.

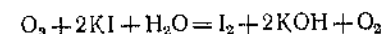
Строение O₃ показано на рис. 13.1. Поскольку длина O—O-связи в HOON равна 1,49 Å (простая связь), а в O₂ 1,21 Å (примерно двойная связь), очевидно, что O—O-связь в O₃ должна иметь в значительной степени характер двойной связи. В методе ВС структуру

молекулы озона можно представить четырьмя резонансными структурами:



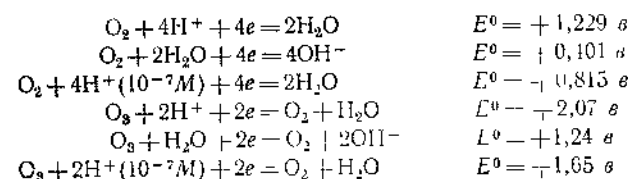
причем 13.IVa и 13.IVб преобладают. В методе МО может рассматриваться существование прочной делокализованной π связи.

По химической активности O₂ и O₃ резко различаются. Несмотря на то что кислород взаимодействует почти со всеми элементами в свободном виде, во многих случаях эти реакции протекают только при повышенных температурах, озон же настолько сильный окислитель, что реагирует со многими веществами в таких условиях, когда кислород остается инертным. Реакция

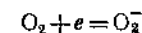


протекает количественно, и ее можно использовать для количественного определения озона.

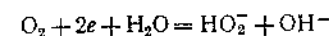
Активность O₂ и O₃ в водном растворе характеризуют следующие величины окислительных потенциалов:



Первой стадией восстановления O₂ в апротонных растворителях, подобных диметилсульфоксиду, по-видимому, является присоединение электрона с образованием надперекисного аниона [4 а]



тогда как в водном растворе происходит присоединение двух электронов с образованием HO₂⁻

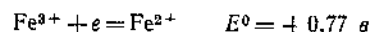


Спектроскопическими методами и при помощи ЭПР [46] удалось установить образование O₂⁻ в пиридиновых растворах.

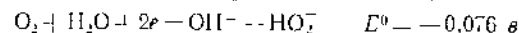
В кислом растворе по окислительной активности озон уступает только фтору, перхлорат-иону, атомному кислороду, OH-радикалам и небольшому числу других окислителей. Скорость разложения

озона резко понижается в щелочных растворах, причем период полураспада равен ~ 2 мин в 1 н. NaOH при 25°, 40 мин в 5 н. и 83 час в 20 н. растворе [4в]; озонид-ион (см. ниже) также более устойчив в щелочном растворе.

Из приведенных выше уравнений следует также, что нейтральная вода, насыщенная кислородом, является довольно хорошим окислителем. Так, хотя Cr^{2+} устойчив к окислению в чистой воде, он быстро окисляется, если в воде растворен воздух; Fe^{2+} окисляется (медленно в кислом растворе, быстро в щелочном) до Fe^{3+} в присутствии воздуха, хотя в воде, освобожденной от воздуха, вполне устойчив



Медленность многих процессов окисления кислородом в кислых растворах объясняется первоначальным восстановлением до H_2O с образованием в качестве промежуточного продукта HO_2^+ , если присутствуют восстановители, отдающие один электрон



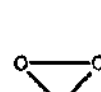
Кислород легко растворим в органических растворителях, и простого переливания таких жидкостей на воздухе достаточно, чтобы насытить их кислородом. Это обстоятельство следует иметь в виду, если определения реакционной способности веществ, чувствительных к кислороду воздуха, производятся в органических растворителях.

Исследование электронных спектров спиртов, эфиров, бензола и даже насыщенных углеводородов позволяет предположить наличие взаимодействия между ними и молекулами кислорода типа образования комплексов с переносом заряда. Однако образования истинных комплексов не происходит, так как теплоты образования весьма незначительны и спектральные сдвиги обусловлены контактом между молекулами на вандерваальсовых расстояниях [5]. Классическим примером является диметиланилин, который становится желтым на воздухе или в кислороде, но снова обесцвечивается после удаления кислорода. Такие слабые комплексы с переносом заряда делают некоторые электронные переходы более интенсивными, образование их является первой возможной стадией в реакциях фотоокисления.

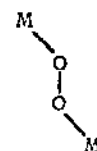
Некоторые комплексы переходных металлов могут служить обратимыми переносчиками молекулярного кислорода, т. е. они могут обратимо присоединять и отдавать кислород. Некоторые комплексы, связанные с молекулами белков в простетических группах, необходимы в жизненных процессах, особенно при дыхании; такие комплексы были найдены в живых организмах. Природными пере-

носчиками кислорода являются гемоглобин и гемоцианины; простетическая группа гема содержит атом железа, связанный с производным порфина. Известны некоторые синтетические комплексы — переносчики кислорода, которые служат моделями систем природных переносчиков. Примерами их являются комплексы кобальт-гистидин и кобальт-салицилальдегидэтилендиимин, которые переносят кислород как в твердом состоянии, так и в растворе.

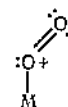
Было показано, что такое довольно простое соединение, как $\text{Ir}^+\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, обратимо присоединяет кислород в растворе при комнатной температуре и атмосферном давлении, причем можно выделить кристаллический неионный аддукт [6]. Рентгенографическое исследование показало [7], что кислород в этом комплексе связан в виде перекисной группы с двумя эквивалентными $\text{Ir}-\text{O}$ связями, причем степень окисления Ir равна $-\text{III}$, а его координационное число равно 6. Комплексы кобальта, по-видимому, также содержат перекисную группу, но в данном случае она является мостиковой между атомами металла, и хотя точное строение этой группировки неизвестно, вероятно, она построена по типу 13.Vб. При подкислении раствора иридиевого комплекса образуется H_2O_2 , и в основном свойства его аналогичны свойствам других хорошо известных перекисных комплексов (см. разд. 29.В и Е).



13.Va



13.Vб



13.Va



13.Vr

Вопрос о связывании кислорода природными переносчиками еще далеко не решен [8]. Были выдвинуты гипотезы, предполагающие возникновение координированных перекисных групп типа 13.Vв или дативных комплексов, (13.Vr), аналогичных этиленовым комплексам с передачей электронной плотности (гл. 28). Однако эти предположения не вполне удовлетворительные, с их помощью трудно объяснить, почему диамагнитны гемоглобиновые комплексы Fe^{II} как HbFe , так и HbFeO_2 . Можно также предположить, что оксигемоглобин имеет перекисную группировку, подобную 13.Va, с атомом железа, имеющим степень окисления IV. В этом случае было бы можно объяснить окислительную способность, так как из такой группировки легко могли бы образоваться H_2O_2 , HO_2^- или OH^- радикалы (ср. ниже, а также разд. 29.Д).

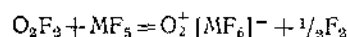
СОЕДИНЕНИЯ КИСЛОРОДА

Большая часть соединений кислорода рассмотрена при изложении химии других элементов. Вода и ион гидроксония уже обсуждены ранее (гл. 6). Здесь будут описаны несколько классов соединений и ряд отдельных важных соединений кислорода.

13.4. Диоксигенил-катион

При изучении химии PtF_6 было установлено, что при комнатной температуре темный коричнево-красный пар этого соединения реагирует с кислородом, образуя оранжевое кристаллическое вещество. Тот же продукт можно получить прямым взаимодействием F_2 и O_2 на губчатой Pt при 450° . Это соединение, возгоняющееся в вакууме при 100° и гидролизующееся водой, представляет собой соль диоксигенил-иона, $O_2^+[Pt^VF_6]^-$. Эта соль изоморфна $KPtF_6$, которую можно получить из нсе обработкой KF в IF_5 , или $KRuF_6$ [9]. Учитывая, что PtF_6 обладает исключительно высоким сродством к электрону, достаточным, чтобы оторвать электрон от молекулы кислорода (первый потенциал ионизации 12,10 эв), Бартлет смог получить $HePtF_6$ (стр. 436).

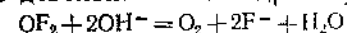
Известно большое число солей нитрозония, например $NO^+OsF_6^-$, причем ионы O_2^+ и NO^+ имеют приблизительно одинаковые размеры, однако меньшая величина потенциала ионизации NO (9,23 эв) означает, что комплексы NO образуются легче. Межъядерное расстояние в катионе O_2^+ , известное из спектроскопических данных, равно 1,12 А, причем, как и следовало ожидать, оно короче, чем в O_2 (1,21 А) или в O_2^- (1,28 А). Ион O_2^+ имеет один неспаренный электрон, и магнитный момент O_2PtF_6 равен сумме моментов O_2^+ и $Pt^VF_6^-$. Совсем недавно было показано [10], что взаимодействие O_2F_2 (см. ниже) с сильными акцепторами F^- , подобными AsF_5 , PF_5 , SbF_5 , приводит к получению других диоксигенильных соединений

13.5. Фториды кислорода OF_2 , O_2F_2 , O_3F_2 и O_4F_2

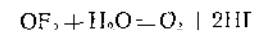
Поскольку фтор более электроотрицателен, чем кислород, логичнее называть эти соединения фторидами кислорода, а не оксидами фтора, хотя иногда применяют и последнее название.

Дифторид кислорода OF_2 получают или быстрым пропусканием фтора через 2%-ный раствор гидроксида натрия, или электролизом водного раствора смеси HF и KF . Это относительно неактивное

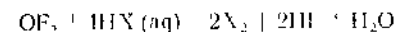
соединение представляет собой ядовитый газ бледно-желтого цвета, т. кип. -145° . Он смешивается (не реагируя) с H_2 , CH_4 или CO , но при пропускании через такую смесь искры происходят сильный взрыв. Смеси OF_2 с Cl_2 , Br_2 и I_2 взрываются при комнатной температуре. Соединение довольно легко гидролизует основаниями



С водой реакция протекает гораздо медленнее, но с горячим паром происходит взрыв



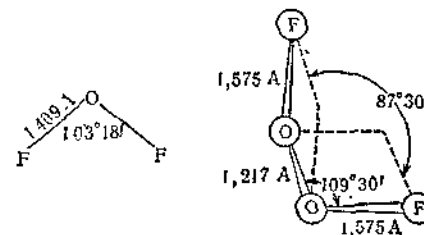
Дифторид кислорода выделяет остальные галогены из их кислот и солей



Металлы и неметаллы окисляются и (или) фторируются, а в электрическом разряде с OF_2 реагирует даже He с образованием смеси фторида и оксифторида. Другие фториды кислорода получают действием высоковольтного электрического разряда на смеси O_2 и F_2 при давлении 10–20 мм рт. ст. и температурах $77-90^\circ K$. Подобно OF_2 , они интенсивно были изучены в качестве потенциального ракетного топлива.

Диоксодифторид O_2F_2 представляет собой желто-оранжевое твердое вещество (т. пл. $109,7^\circ K$), разлагающееся в газовой фазе на O_2 и F_2 с периодом полураспада ~ 3 час при -50° . Это соединение — чрезвычайно мощный фторирующий и окисляющий агент [11]. Многие соединения в смеси с O_2F_2 взрываются при низких температурах и даже C_2F_4 превращается в COF_2 , CF_4 , CF_3OOCF_3 и т. д. При реакции O_2F_2 с Cl_2 удается выделить довольно стабильное промежуточное соединение $(O_2ClF_4)_n$ фиолетового цвета. O_2F_2 был использован для окисления первичных алифатических аминов до соответствующих нитрозосоединений [12].

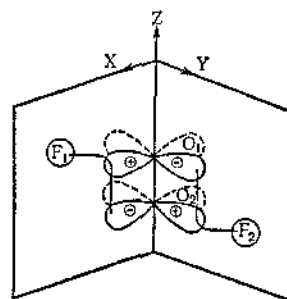
O_3F_2 в отличие от O_2F_2 при $90^\circ K$ представляет собой темно-красную вязкую жидкость; его можно перегнать при $96-114^\circ K$ и низком давлении, но при более высоких температурах он неустойчив. Свойства O_4F_2 (красновато-коричневые кристаллы при $77^\circ K$) подробно не исследованы; O_3F_2 более активен, чем F_2 или смеси F_2 и O_2 .



13.VI

13.VII

Только для OF_2 и O_2F_2 известно детальное строение (13.VI, 13.VII); O_3F_2 парамагнитен, а его ЭПР-спектр свидетельствует о наличии в молекуле аксиальной симметрии. Длина связи O—O в O_3F_2 значительно короче, чем обычные простые связи в H_2O_2 (1,48 Å), и приблизительно такая же, как в O_2 , а длины связей O—F значительно больше, чем в OF_2 . Таким образом, связь O—O в O_3F_2 , по-видимому, имеет характер двойной связи, тогда как связи O—F слабее, чем обычные простые связи O—F . Методом ВС строение молекулы O_3F_2 объясняется набором резонансных структур F—O—O—F , $\text{F}^+=\text{O}=\text{O}^+-\text{F}$ и т.д.; более четкое объяснение можно получить при рассмотрении строения молекулы кислорода методом МО [13] (стр. 112, ч. 1). Молекула кислорода имеет два неспаренных электрона на двух π^* -орбиталях, одна из которых представляет собой линейную комбинацию вида $(p_y^{(1)} - p_y^{(2)})$, другая — $(p_x^{(1)} - p_x^{(2)})$ (см. схему 13.VIII). Атом фтора может взаимодействовать с каждой из этих орбиталей, образуя трехцентровую (O—O—F) МО, которая является разрыхляющей по отношению к связи O—O , но связывающей по отношению к связи O—F .



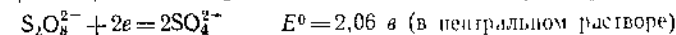
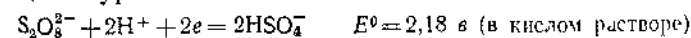
13.VIII

Таким образом, порядок связи O—O остается фактически неизменным, а связи O—F относительно слабы, поскольку они являются частью трехцентральной связывающей системы, а не обычными двухцентровыми двухэлектронными связями.

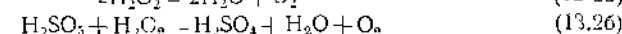
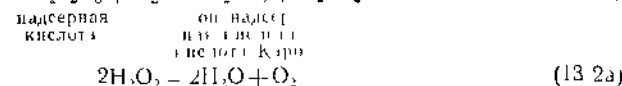
13.6. Перекись водорода H_2O_2

Перекись водорода получают электролитическим образованием персульфат-иона и последующим его гидролизом. Растворы серной кислоты или смеси сульфата аммония и серной кислоты подвергают электролизу при большой плотности тока ($\sim 1 \text{ а/дм}^2$) с высоким перенапряжением выделения кислорода, материалом для электродов обычно служит Pt. Несмотря на то что детальный механизм

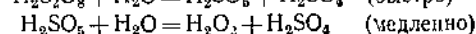
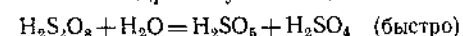
процесса не вполне ясен, стехиометрически он может быть выражен следующими уравнениями:



Чтобы свести к минимуму гидролитическую реакцию [уравнение (13.1)] в ячейке и последующую потерю продукта в результате реакций разложения [уравнения (13.2а, 13.2б)], выбирают оптимальную продолжительность реакции и низкую температуру (-20°)

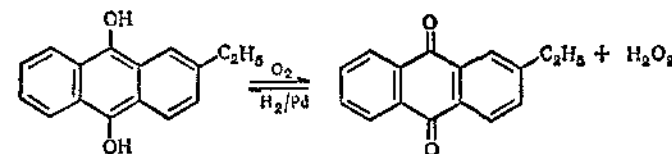


Надсерная кислота гидролизуется в две стадии:



и H_2O_2 быстро удаляют перегонкой при высокой температуре и низком давлении. Полученные таким образом разбавленные растворы H_2O_2 затем концентрируют до 28—35 вес. % перегонкой в вакууме. Более высокая концентрация 90—99% достигается многократным фракционированием. Такие концентрированные растворы очень чувствительны к присутствию ионов металлов, катализирующих разложение, к этим растворам необходимо добавлять ингибиторы, такие, как пирофосфат или станнат натрия, и хранить в чистых алюминиевых ($>99,6\%$ Al) контейнерах.

В промышленном масштабе перекись водорода также получают аутоокислением 9,10-диоксидантраценов (антрахинолов), например 2-этилантахинола (13.IX), в циклическом непрерывном процессе

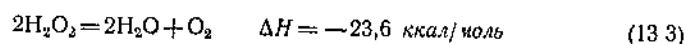


13.IX

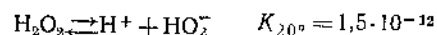
Для восстановления хинона используют водород, получаемый при крекинге бутана; катализатором в этом случае служит Pd на инертной подложке. H_2O_2 экстрагируют из окисленного органического раствора в противоточных колоннах, полученный раствор содержит около 20% H_2O_2 . Основным сырьем для этого процесса

являются H_2 , атмосферный кислород и вода; описанный процесс дешевле в эксплуатации, чем электролитический.

Чистая H_2O_2 — сиропообразная жидкость бледно-голубого цвета, кипящая при $152,1^\circ$ и замерзающая при $-0,89^\circ$. По многим физическим свойствам она напоминает воду. Диэлектрическая проницаемость чистой жидкости при 25° равна 93, а ее 65%-ного раствора в воде 120. Таким образом, как чистая жидкость, так и ее водные растворы потенциально представляют собой превосходные ионизирующие растворители, однако их применение ограничено вследствие легкости разложения в присутствии даже следов многих ионов тяжелых металлов:



В разбавленных водных растворах перекись водорода более сильная кислота, чем вода



Молекула H_2O_2 имеет строение косой цепи (рис. 13.2). Барьер внутреннего вращения относительно $O-O$ -связи весьма невелик. В жидком состоянии H_2O_2 ассоциирована даже более сильно, чем вода, вследствие образования водородных связей.

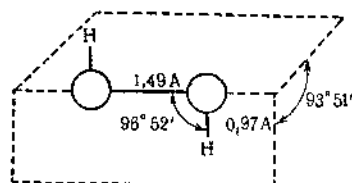
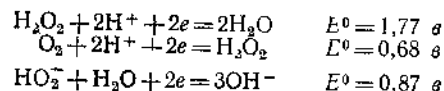


Рис. 13.2. Структура перекиси водорода.

Приведенные ниже значения окислительных потенциалов дают представление о ее окислительно-восстановительных свойствах в водных растворах

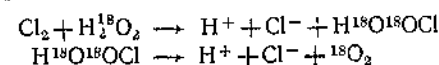


Отсюда следует, что перекись водорода является сильным окислителем в кислой и в щелочной среде, только по отношению к таким сильным окислителям, как MnO_4^- , она проявляет восстановительные свойства.

Разбавленные или 30%-ные растворы перекиси водорода широко используют в качестве окислителей. В большинстве случаев в кислом растворе окисление перекисью водорода протекает мед-

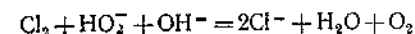
ленно, в то время как в щелочных растворах обычно быстро. Разложение перекиси водорода [уравнение (13.3)], которое можно рассматривать как самоокисление, наиболее быстро происходит в щелочном растворе, следовательно, в случае необходимости избыток H_2O_2 лучше всего разрушать нагреванием в щелочном растворе.

Изучено окисление перекиси водорода в водном растворе под действием Cl_2 , MnO_4^- , Ce^{4+} и т. д. и каталитическое разложение, вызываемое Fe^{3+} , I_2 , MnO_2 и т. д. В обоих случаях, используя меченую H_2O_2 , удалось установить, что кислород образуется полностью из перекиси, а не из воды. Этим подтверждается мысль о том, что окислители не разрывают $O-O$ -связь, а просто удаляют электроны. В случае окисления хлором (при отсутствии обмена ^{18}O между H_2O_2 и H_2O) осуществляется следующий механизм:



Тем не менее важно отметить, что очень многие реакции в растворах, протекающие с участием H_2O_2 (а также и O_2), являются свободнорадикальными [14]. Катализируемое ионом металла разложение H_2O_2 и другие реакции могут приводить к образованию радикалов, наиболее важными из которых являются HO_2 и OH . Радикал HO_2 был обнаружен в облученном при низкой температуре льду и в водных растворах H_2O_2 при окислении четырехвалентным церием.

Было найдено, что очень «простая» реакция — реакция Cl_2 с H_2O_2 в щелочном растворе

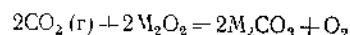


дает красную хемилюминесценцию в пузырьках кислорода вследствие образования O_2 в возбужденном колебательном состоянии [15]; эта реакция может служить моделью некоторых природных процессов биолюминесценции. 1M метанольный раствор $NaClO$ и 30%-ной H_2O_2 применяли для окисления олефинов; продукты реакции в этом случае аналогичны продуктам, образующимся при аутоокислении, сенсibilизированном красителями [16]. Использовали также синглетный кислород, возбуждаемый безэлектродным разрядом [17].

Было оценено, что перекись водорода более чем в 10^6 раз менее *основна*, чем вода. Тем не менее сопряженный катион $H_3O_2^+$ можно, по-видимому, получить добавлением концентрированного раствора H_2O_2 к раствору борофтористоводородной кислоты в 1,1-двокси тетрагидротиофена (сульфолаке). Такие растворы являются очень сильными, но не селективными окислителями по отношению к бензолу, циклогексану и другим органическим веществам [18].

13.7. Перекиси, надперекиси и озониды

Ионные перекиси, содержащие O_2^{2-} -ионы, известны для щелочных металлов Ca, Sr и Ba. Промышленный метод получения перекиси натрия — окисление Na кислородом воздуха, перекись натрия представляет собой желтоватый порошок, очень гигроскопичный, Na_2O_2 термически устойчива до 500°. По данным ЭПР-спектра, она содержит около 10% надперекиси. Перекись бария (обычно используемую для получения разбавленных растворов перекиси водорода при обработке ее разбавленным раствором серной кислоты) получают действием воздуха или кислорода на BaO, при температуре ниже 500° реакция идет медленно, а выше 600° BaO_2 разлагается. Все ионные перекиси являются сильными окислителями: при взаимодействии с водой или разбавленными растворами кислот они дают H_2O_2 . Даже при умеренных температурах они превращают все органические вещества в карбонаты. Na_2O_2 энергично окисляет некоторые металлы, так, Fe очень энергично переходит в FeO_4^{2-} , и обычно Na_2O_2 используют для окислительного сплавания. Перекиси щелочных металлов реагируют также и с CO_2 [19]



Перекиси являются восстановителями по отношению к таким сильным окислителям, как перманганат.

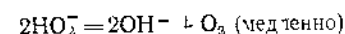
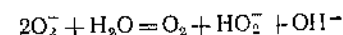
Ряд других электроположительных металлов, таких, как Mg, лантаниды или ион уранила, также образуют перекиси, которые имеют промежуточный характер между ионными и ковалентными перекисями металлов, например Zn, Cd и Hg. Добавление H_2O_2 к растворам, содержащим ионы Zn^{2+} или UO_2^{2+} , дает загрязненные перекиси.

Характерной особенностью ионных перекисей является образование хорошо кристаллизующихся гидратов и аддуктов с H_2O_2 . Так, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ можно получить добавлением этанола к 30%-ной H_2O_2 в концентрированном растворе NaOH при 15° или быстрой кристаллизацией Na_2O_2 из ледяной воды. Все перекиси щелочно-земельных металлов образуют октагидраты $M^{II}O_2 \cdot 8H_2O$. Все они изоструктурны, содержат отдельные перекисные ионы, с которыми связаны водородными связями молекулы воды, образуя цепи типа $\cdots O_2^{2-} \cdots (H_2O)_8 \cdots O_2^{2-} \cdots (H_2O)_8 \cdots$. Перекисный ион может быть лигандом; наиболее известные соединения этого типа — различные перекисные соединения хрома (см. разд. 29 В.8).

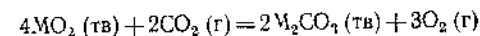
Надперекиси. При давлении, близком к атмосферному, кислород взаимодействует с K, Rb и Cs, образуя твердые кристаллические вещества общей формулы MO_2 , цвет которых изменяется от желтого до оранжевого. NaO_2 можно получить только взаимо-

действием Na_2O_2 с O_2 при 300 ат и 500°. LiO_2 не может быть выделена, и единственным доказательством ее существования является сходство спектров поглощения бледно-желтых растворов, полученных быстрым окислением растворов Li, Na и K в жидком аммиаке кислородом при -78° . Надперекиси щелочноземельных металлов Mg, Zn и Cd присутствуют лишь в очень небольших концентрациях в виде твердых растворов в соответствующих перекисях. Получена надперекись тетраметиламмония, представляющая собой твердое кристаллическое вещество (т. пл. 97°) желтого цвета, растворимое в воде с выделением кислорода [20]. Из приведенных данных очевидно, что существует прямая зависимость между электроположительностью рассматриваемого металла и устойчивостью его надперекиси.

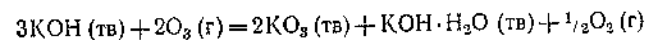
Парамагнетизм этих соединений соответствует наличию одного неспаренного электрона на два атома кислорода и согласуется с существованием O_2^- -ионов, как это впервые предположил для этих окислов Полинг. Исследование кристаллической структуры подтвердило существование дискретных ионов O_2^- . Соединения KO_2 , RbO_2 и CsO_2 кристаллизуются по типу CaC_2 (рис. 11.3, а), представляющему собой искаженную структуру NaCl. NaO_2 имеет кубическую структуру вследствие беспорядочной ориентации O_2^- -ионов. Надперекиси являются очень сильными окислителями. Они бурно реагируют с водой



Реакция с CO_2 , включающая образование в качестве промежуточного продукта надкарбоната, находит применение в технике для удаления CO_2 и регенерации O_2 в замкнутых системах. Суммарное уравнение этой реакции можно записать следующим образом:



Озониды. Давно известно, что взаимодействие озона с гидроокисями K, Rb и Cs приводит к получению веществ, непохожих ни на перекиси, ни на надперекиси. Эти соединения являются озонидами



Недавно появилось сообщение о получении озонида аммония NH_4O_3 [21]. KO_3 , представляющий собой оранжево-красные кристаллы, медленно разлагается на KO_2 и O_2 .

Озонид-ион парамагнитен, имеет один неспаренный электрон и, очевидно, нелинеен [22] ($\sim 100^\circ$, $O-O \sim 1,2 \text{ \AA}$) (ср. ClO_2).

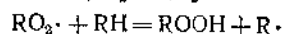
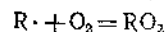
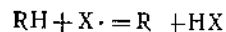
Имеются данные, что O_3^- является промежуточным продуктом при разложении H_2O_2 в щелочном растворе [23].

Вещества приблизительного состава M_2O_3 (где М — щелочной металл) почти определенно представляют собой смеси перекиси и надперекиси, в настоящее время отсутствуют какие-либо данные, подтверждающие существование O_3^- иона

13.8. Другие перекисные соединения

Известно много органических перекисей и гидроперекисей. Органические надкислоты можно получить действием H_2O_2 на ангидриды кислот. Промышленным методом получения надуксусной кислоты является взаимодействие при $45-60^\circ$ 50%-ного раствора H_2O_2 с уксусной кислотой в присутствии H_2SO_4 в качестве катализатора; таким методом получают водные 10—55%-ные растворы надуксусной кислоты, содержащие некоторое количество уксусной кислоты. Разбавленные растворы кислоты перегоняют в вакууме. Кроме того, надуксусную кислоту можно получить окислением ацетальдегида кислородом воздуха. Надкислоты широко употребляют для окисления органических соединений*; кроме того, они служат источниками свободных радикалов, например при взаимодействии с $Fe^{2+}(aq)$. Перекись бензола и гидроперекись кумола являются умеренно стабильными соединениями и их широко используют в качестве инициаторов в радикальной полимеризации, а также для других целей, где требуется иницирование свободными радикалами.

Органические перекиси также образуются при аутоокислении простых эфиров, ненасыщенных углеводородов и других органических веществ кислородом воздуха. Аутоокисление является цепной свободнорадикальной реакцией, которая почти определенно инициируется радикалами, генерируемыми взаимодействием кислорода со следами металлов, подобных Cu, Co, Fe. Атака свободным радикалом $X\cdot$ отличающейся своей реакционной способностью C—H-связи сперва приводит к образованию $R\cdot$, а затем к образованию гидроперекиси, которая может реагировать далее

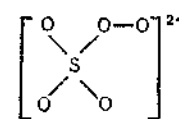


Образование перекисей может привести к взрывам, если частично окислившиеся растворители подвергать перегонке. Лучший способ удаления перекисей — промывание подкисленным раство-

* Так называемая реакция Прилежаева дает α -окиси — Прим. перев.

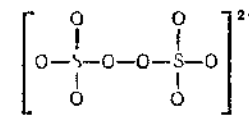
ром $FeSO_4$ или (для эфиров и углеводородов) пропускание через колонку с активированной окисью алюминия. Если смесь соли двухвалентного железа с роданидом не дает красного окрашивания, следовательно, перекись отсутствует.

Существует большое число разнообразных неорганических перекисных соединений, в которых группа $-O-$ заменена на $-O-O-$. Некоторые из них рассмотрены в других разделах. Типичные перекисные анионы — анионы мононадсерной (13 X) и динадсерной кислот (13.XI). Все надкислоты при гидролизе дают H_2O_2 .



13 X

Пероксомоносульфат-ион



13.XI

Пероксодисульфат-ион

Персульфат в виде аммонийной соли обычно используют как сильный окислитель в кислом растворе, при этом, например, SO_2 превращается в Mn^{2+} в MnO_4^- , Ce^{3+} в Ce^{4+} . Две последние реакции в отсутствие иона серебра, являющегося катализатором, протекают медленно и не до конца (см. разд. 30 К 2).

Важно провести различие между истинными перекисными соединениями, содержащими группу $-O-O-$, и соединениями, содержащими кристаллизационную перекись водорода, подобными $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ или $Na_4P_2O_7 \cdot nH_2O_2$. ЭПР спектры перборатов и синих перкарбонатов свидетельствуют о присутствии свободных радикалов, но вопрос о том, какие частицы обуславливают появление сигнала, остается нерешенным.

Литература

- Advances in Chemistry Series, № 21, Ozone Chemistry and Technology, American Chemistry Society, Washington, D C, 1959
 Ardon M., Oxygen: Elementary Forms and Hydrogen Peroxide, Benjamin, New York, 1965.
 Краткое руководство с библиографией
 Bradley D. C., Progr. Inorg. Chem., 2, 303 (1960)
 Алкоксиды металлов
 Bradley D. C., in «Metal Organic Compounds» (Advances in Chemistry Series, № 23), American Chemical Society, Washington, D C, 1959
 Алкоксиды металлов.
 Brewer L., Chem. Rev., 52, 1 (1953).
 Подробный обзор термодинамических свойств окислов
 Brewer L., Rosenblatt G. M., Chem. Rev., 61, 257 (1961)
 Энергии диссоциации газообразных окислов MO_2
 Carrington A., Symons M. C. R., Chem. Rev., 63, 443 (1963)
 Строение и реакционная способность оксо-анионов переходных металлов.

- Соппор J. A., Ebsworth E. A. V., *Adv. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 279 (1964).
 Подробный обзор перекисных соединений переходных металлов.
 Doie M., *Chem. Rev.*, **51**, 263 (1952).
 Химия изотопов кислорода.
 Edwards J. O., ed., *Peroxide Reaction Mechanisms*, Interscience, New York, 1962.
 Gimblett F. G. R., *Inorganic Polymer Chemistry*, Butterworths, London, 1963.
 Хорошие обзоры по агрегативным процессам в гидрокси-комплексах и ионах в водном растворе, включая разбор экспериментальных методов.
 Hawkins E. G. E., *Quart. Rev.*, **4**, 25 (1950).
 Органические надкислоты и реакции органических перекисей; *Organic Peroxides: their formation and reactions*, Spon, London, 1961.
 Mackenzie J. D., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **4**, 293 (1962).
 Природа окислов в расплавленном состоянии.
 Petrocelli A. W., Kraus D. L., *J. Chem. Educ.*, **40**, 146 (1963).
 Неорганические надперекиси.
 Petrocelli A. W., Chiarenzelli R. J., *J. Chem. Educ.*, **39**, 557 (1962).
 Озониды.
 Samuel D., in *Oxygenases*, O. Hayaishi, ed., Academic Press, New York, 1962.
 Фундаментальная глава по методологии применения изотопов кислорода с большим числом фактических данных и обширной литературой.
 Samuel D., Steckel F., *Bibliography of Stable Isotopes of Oxygen*, Pergamon Press, London, 1959.
 Schumb W. C., Salterfield C. N., Wentworth R. L., *Hydrogen Peroxide* (American Chemical Society Monograph, № 128), Reinhold, New York, 1955.
 Полный разбор всех сторон химии перекиси водорода и сходных соединений.
 Selbin J. H., *J. Chem. Educ.*, **41**, 86 (1964).
 Оксо-катионы металлов.
 Stewart, Ross, *Oxidation Mechanisms: Applications to Organic Chemistry*, Benjamin, New York, 1964.
 Краткий обзор по использованию неорганических окислителей, например CrO_3 , MnO_4^- , $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2$ и т. д.
 Streng A. G., *Chem. Rev.*, **63**, 607 (1963).
 Полный обзор фторидов кислорода.
 Swan D., *Chem. Rev.*, **45**, 1 (1949).
 Органические надкислоты и реакции органических перекисей.
 Taube H., *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **6**, 277 (1956).
 Изотопы кислорода в химических исследованиях.
 Taube H., *J. Gen. Physiology*, **49**(1), Part 2, 29 (1965).
 Доклад на симпозиуме по действию кислорода, детальный обзор механизмов окисления молекулярным кислородом.
 Vanpeyberg N. G., *Prog. Inorg. Chem.*, **4**, 125 (1962).
 Перекиси, надперекиси и озониды металлов Ia, IIa и IIb групп.
 Vogt L. H., Jr., Faigenbaum H. M., Wiberley S. E., *Chem. Rev.*, **63**, 269 (1963).
 Обзор синтетических переносчиков кислорода.
 Wadsley A. D., in «Non-Stoichiometric Compounds», L. Mandelcorn, ed., Academic Press, New York, 1964.
 Четкая работа, с хорошей библиографией по бинарным и тройным оксидам.
 Ward R., *Mixed Metal Oxides*, *Prog. Inorg. Chem.*, **1**, 465 (1959).
 Полный обзор смешанных окислов металлов, включая их физические свойства.
 Yost D. M., Russell H., *Systematic Inorganic Chemistry* (of 5th and 6th Group Elements), Prentice-Hall, New York, 1946.
 Хорошее изложение некоторых аспектов химии кислорода.

1. Wheatley P. J., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2562.
2. Figgis B. N., Kidd R. G., Nyholm R. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A269**, 469 (1962).
3. Jackson J. H., Lemons J. F., Taube H., *J. Chem. Phys.*, **32**, 553 (1960).
- 4a. Maricle D. L., Hodgson W. G., *Chem. and Eng. News*, April 12, 1965, p. 53.
- 1b. Peover M. E., White B. S., Slough W., *Chem. Comm.*, **1965**, 183, 184.
- 4b. Heidt L. J., Landi V. R., *Chem. and Eng. News*, July 27, 1964, p. 38.
5. Evans D. F., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1987; Tsubomwa H., Mullikan R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5966 (1960).
6. Vaska L., *Science*, **140**, 809 (1963).
7. Ibers J. A., LaPlaca S. J., *Science*, **145**, 920 (1964).
8. Weiss J. J., *Nature*, **202**, 83, 203, 182 (1964); Pauling L., *Nature*, **203**, 182, Viale R. O. et al., *Nature*, **203**, 183.
9. Bartlett N., Lohman D. M., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5253.
10. Young H. A. R., Hirata T., Morrow S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 20 (1964).
11. Streng A. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1380 (1963).
12. Merritt R. F., Ruff J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1392 (1964).
13. Jackson R. H., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4585.
14. Uri N., Tsao M. S., Willmarth W. K., in «Free Radicals in Inorganic Chemistry», *Advances in Chemistry Series* № 36, A. C. S., Washington, 1962, 117.
15. Brown R. J., Ogryzlo E. A., *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 117.
16. Foote C. S., Wexler S., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3879, 3880 (1964).
17. Corey E. J., Taylor W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3881 (1964).
18. Alder R. W., Whiting M. C., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4707.
19. Markowitz M. M., Boryta D. A., Stewart H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2028 (1961).
20. McElroy A. D., Hashman J. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 1798 (1964).
21. Solomon I. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 34 (1962).
22. Azaroff L. V., Cowin I., *Proc. Nat. Acad. (USA)*, **49**, 1 (1963).
24. Heidt L. J., Landi V. R., *J. Chem. Phys.*, **41**, 176 (1964).

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

14.1. Введение

Фтор представляет собой двухатомный газ F_2 зеленоватого цвета. Из всех элементов в свободном виде он является наиболее активным, что в течение долгого времени затрудняло его выделение. Фтор непосредственно взаимодействует при комнатной или повышенной температуре со всеми свободными элементами (за исключением кислорода и легких инертных газов), часто очень энергично. Он также реагирует со многими другими веществами, в частности с органическими, разрушая их до фторидов; органические вещества часто воспламеняются и горят во фторе.

Высокая активность свободного элемента частично обусловлена слабостью $F-F$ связи в молекуле фтора и высокой экзотермичностью реакций атомного фтора. Несмотря на то что в течение долгого времени трудно было точно измерить энергию диссоциации, величина $37,7 \pm 0,2$ ккал/моль представляется в настоящее время хорошо установленной. Эта величина ниже, чем у других галогенов. Наиболее удовлетворительным объяснением низкой энергии диссоциации является отталкивание несвязывающих электронов; в других галогенах большая длина связи и большее сжатие электронов внутренних слоев уменьшают это отталкивание. Было предложено, кроме того, еще следующее объяснение: большая прочность связей в других галогенах обусловлена до некоторой степени кратным характером связи, вследствие их способности в отличие от фтора использовать d -орбитали валентного уровня для образования такой связи.

Фтор наиболее электроотрицателен из всех элементов. Его потенциал ионизации (401 ккал/г-атом) вместе с энергией диссоциации дают стандартную теплоту образования положительного иона фтора в газовой фазе, равную 420 ккал/г-атом (ср. Cl^+ 327, Br^+ 301, I^+ 268). Таким образом, образование даже сольватированного катиона очень маловероятно, и нет никаких данных, подтверждающих существование положительных степеней окисления фтора.

Сродство к электрону фтора равно $83,5 \pm 2$ ккал/г-атом. Эта величина до некоторой степени неожиданна, поскольку можно было ожидать, что фтор будет обладать наивысшим сродством к электрону, а не занимать промежуточное положение между хлором (88) и бромом (82). Однако такая низкая величина является неизбежным следствием низкой энергии диссоциации фтора, если сродство к электрону определяется циклом Борна — Габера; такая же величина была получена непосредственными измерениями.

Единственным стабильным изотопом фтора является ^{19}F . Это ядро, со спином $1/2$, имеет гиромагнитное отношение, очень близкое к гиромагнитному отношению для протия, и, таким образом, можно легко получить ЯМР-спектр на ядрах ^{19}F . ЯМР-спектроскопию широко используют для установления строения и измерения скоростей реакции соединений фтора.

14.2. Типы фторидов

Фтористые соединения элементов делят на два основных класса: ионные и ковалентные, причем во всех своих соединениях фтор имеет завершенный октет; примеры приведены в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Некоторые типичные соединения фтора

Соединение	Природа	Свойства
HF	Бесцветная жидкость, т. кип. $19,4^\circ$	Ассоциирован за счет водородных связей
CaF ₂	Бесцветные кристаллы, т. пл. 1360°	Нерастворим в воде, структура флюорита
KHF ₂	Бесцветные кристаллы, т. пл. 239°	Растворим в воде, диссоциирован
SbF ₃	Белое твердое вещество, т. пл. 292°	Гидролизуетс водой, растворима в метаноле
MoF ₆	Бесцветная жидкость, т. пл. $17,5^\circ$, т. кип. 35°	Мгновенно гидролизуетс
K ₂ O ₈ F ₆ BrF ₃	Бледно-желтые кристаллы Желтая жидкость	Малорастворим в воде Взрывается с водой, энергично фторирует многие соединения
SiF ₄	Бесцветный газ, т. пл. -121°	В воде гидролизуетс, селективно фторирует
SF ₆	Бесцветный газ, т. пл. -56°	Устойчива к действию воды и большинства реагентов

Соединение	Природа	Продолжение
		Свойства
CF_3I	Бесцветный газ, т. кип. $-22,5^\circ$	В спиртовом растворе КОН превращается в CF_3H Сильная кислота
CF_3COOH	Бесцветная жидкость, т. кип. $72,4^\circ$	
$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$		Очень устойчив по отношению ко всем химическим реагентам Обладает донорными свойствами Нерастворим в воде; устойчив к окислителям
$\text{P}(\text{CF}_3)_3$	Бесцветная жидкость, т. кип. $17,5^\circ$	
$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CFCICF}_3$	Бесцветная жидкость, т. кип. 98°	

Ионные фториды. Эти соединения содержат F^- -ион. Этот ион имеет относительно малый радиус, 1,36 А, почти такой же как у O^{2-} -иона (1,40 А), вследствие этого многие фториды и окислы с ионным строением имеют близкий состав и аналогичную кристаллическую структуру, например CaO и NaF . Соединения других галогенов с такой же формулой обычно образуют совершенно иное строение и могут давать даже молекулярные решетки. Так, хлориды и другие галогениды часто напоминают сульфиды, так же как и фториды напоминают окислы. В некоторых случаях только фториды являются ионными, тогда как другие галогениды ковалентны; так, CdF_2 и SrF_2 имеют решетку CaF_2 (почти все дифториды имеют структуры флюорита или рутила), а CdCl_2 и MgCl_2 имеют слоистые решетки с октаэдрическим окружением атома металла атомами хлора. Эти различия проявляются также в разной растворимости в воде.

Ковалентные фториды. Известны ковалентные фториды многих элементов, и, очевидно, вследствие высокой электроотрицательности фтора такие связи имеют в значительной степени ионный характер. Следует отметить, что фтор проявляет самое низкое сродство к кислороду, что не удивительно ввиду высокой электроотрицательности обоих элементов.

Высокая электроотрицательность фтора и его способность оттягивать на себя электроны подтверждается следующими фактами: а) CF_3COOH — очень сильная кислота; б) $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ совершенно лишен основных свойств и в) трифторметилные производные значительно труднее атакуются электрофильными агентами в реакциях анионного замещения, чем метилные соединения.

Координационное число фтора редко превышает 1. Однако известны случаи, когда атомы фтора образуют мостики, и тогда ко-

ординационное число фтора равно 2. В стеклах BeF_2 тетраэдры BeF_4 связаны между собой мостиковыми атомами фтора. Соль $\text{K}^+[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^-$ содержит линейную и симметричную $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$ -группировку с длиной связи $\text{Al}-\text{F}$, равной 1,82 А. Линейность $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$ -группировки может быть в основном обусловлена перекрыванием заполненных 2р-орбиталей фтора с пустыми 3d-орбиталями алюминия; таким образом, каждая связь $\text{Al}-\text{F}$ обладает как σ -, так и π -характером. Мостиковые атомы фтора обнаружены также в тетрамерных структурах пentaфторидов некоторых переходных металлов (рис. 30.Б.2). В то время как

пентахлориды тех же металлов димеризуются, образуя $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{M}$.

мостики, фториды, вероятно, образуют тетрамерные структуры, которые включают только одиночные мостики $\text{M}-\text{F}-\text{M}$, вследствие того что меньший размер F по сравнению с Cl привел бы к

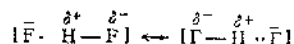
чрезмерному отталкиванию между атомами металла в $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \end{smallmatrix} \text{M}$.

системе. Образованием фторидных мостиков также объясняют свойства SbF_5 , представляющей собой вязкую полимерную жидкость. Ниже 15° ЯМР-спектр ядер ^{19}F состоит из трех линий с соотношением интенсивностей 2 : 2 : 1. Такой вид спектра согласуется или с циклическим, или с линейным полимером, содержащим октаэдрические SbF_6 -единицы, связанные через *cis* атомы фтора. Выше 25° вследствие обменных процессов в спектре наблюдается только один сигнал.

Важной особенностью образования фторидов в реакциях с фтором или с сильными фторирующими агентами, подобными BrF_3 , является появление высших известных или максимальных степеней окисления; как отмечалось ранее, подобные высшие окислительные состояния известны только для окислов. Так, серебро образует AgF_2 ; платиновые металлы — RuF_5 , PtF_6 и OsF_6 ; иод — IF_7 .

Водородная связь. Наряду с N и O фтор часто образует водородные связи. Его соединение с водородом HF проявляет необычные свойства по сравнению с остальными галогеноводородами, точно так же как необычны по своим свойствам NH_3 и H_2O . Во всех состояниях [1, 2] HF полимерен; его строение уже обсуждалось ранее (см. рис. 6.9). HF образует комплексные ионы HF_2^- и H_2F_3^- . Так как формулу бифторид-иона часто представляют в виде $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$, чтобы указать, что он линейен и симметричен, это может создать ошибочное впечатление, что водород образует две двухэлектронные связи. Методом ВС электронную структуру этого иона можно представить в виде резонансного гибрида (14.1);

или же можно ее рассматривать на основе концепции трехцентровых связей (стр. 32).



14.1a

14.1б

О тенденции фтора образовывать водородные связи свидетельствует способность к гидратации отдельных фторидов, тогда как другие галогениды обычно дают безводные соли. Однако надо отметить, что и другие галогениды проявляют некоторую тенденцию к образованию водородной связи, что подтверждается поведением CHCl_3 и существованием солей состава RNCI_2 (где $\text{R}=\text{Cs}^+$, $[\text{R}_4\text{N}]^+$ и другие большие однозарядные катионы).

Длины связей и энергий связей в ковалентных фторидах. Вследствие низкой энергии диссоциации фтора теплоты образования соединений фтора в их стандартных состояниях таковы, что большинство фторидов сильно экзотермично, это прямо противоположно той ситуации, которая наблюдается для соединений азота, поскольку связь в N_2 очень прочна. Далее, вследствие высокой электроотрицательности фтора в энергию связи значительный вклад вносит помимо ковалентный резонанс. Кроме того, небольшие атомы, подобные F, могут образовывать более прочные связи вследствие большего перекрывания орбиталей и по этой причине гораздо более вероятно возникновение π -связей. Несомненно, образование фтором кратных связей является одним из возможных факторов, приводящих к укорочению многих связей — например, в BF_3 и SiF_4 — по сравнению со связями, образованными другими галогенами.

Органические производные фтора. Известно множество органических соединений, в которых атомы водорода могут быть замещены атомами фтора. Примерами таких продуктов замещения являются $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CFCICF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{NH}_2$ и $\text{CF}_3\text{PO}_3\text{H}_2$. Химические и физические свойства многих из них поразительно отличаются от свойств их водородных аналогов, а также от аналогичных производных других галогенов в том случае, если они существуют.

ЭЛЕМЕНТ

14.3. Распространение в природе, выделение и свойства

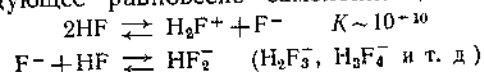
Фтор широко распространен в природе. Он встречается в виде нерастворимых фторидов электроположительных металлов, а именно *плавикового шпата* CaF_2 , *криолита* Na_3AlF_6 и *фторангита* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$. Содержание фтора в земной коре (0,065%) превышает содержание хлора (0,055%).

Установленный стандартный потенциал для F^- ($E^\circ = +2,85 \text{ в}$) ясно показывает, почему ранние попытки получить фтор электролизом в водном растворе, т. е. методом, пригодным для получения хлора ($E^\circ = +1,36 \text{ в}$), оказались неудачными. Впервые в свободном состоянии фтор был выделен в 1886 г. Муассаном, который стал основоположником химии фтора и его соединений. Газообразный фтор был получен электролизом фторидов в среде, не содержащей никаких других анионов. Безводный HF не проводит электрический ток, но при добавлении к нему безводного KF получают растворы, обладающие электропроводностью. Наиболее широко используемые электролиты $\text{KF} \cdot 2\text{--}3\text{HF}$, плавящийся при $70\text{--}100^\circ$, и $\text{KF} \cdot \text{HF}$, плавящийся при 239° . Когда точка плавления электролита становится слишком высокой, его регенерируют насыщением HF. Существует множество конструкций электролитической ячейки для получения фтора, обычно ее изготавливают из стали, меди или монель-металла, на поверхности которых затем образуется защитный слой фторида. Материалом для катодов служит сталь или медь, а для анодов используют графит. В промышленности все операции с фтором часто проводят в металлической аппаратуре, в лаборатории для этой цели можно применять стеклянную аппаратуру, если удалены следы HF, который быстро разрушает стекло. Это достигается пропусканием газа через фториды натрия или калия, которые с HF образуют бифториды.

СОЕДИНЕНИЯ ФТОРА

14.4. Фтористый водород и его соли

Фтористый водород HF получают действием серной кислоты на CaF_2 , который является основным источником получения фтора и его соединений. Жидкий фтористый водород имеет высокую диэлектрическую проницаемость (83,6 при 0°), вследствие образования водородных связей он сильно ассоциирован. В газовой фазе при высоких температурах HF мономерен, при более низких температурах образуются полимеры, особенно $(\text{HF})_2$ и $(\text{HF})_6$ [1]. В твердом состоянии HF образует бесконечные зигзагообразные цепи [2]. После воды он является лучшим растворителем; действительно, во многих отношениях он превосходит воду в качестве растворителя для неорганических и органических соединений, причем растворы последних часто обладают высокой электропроводностью (см. ниже). Очень чистый HF при 0° имеет очень низкую электропроводность $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. В жидком HF устанавливается следующее равновесие самоионизации:



дующим высушиванием продукта, иногда применяют реакции с сухими соединениями. Для получения высших фторидов, таких, как AgF_2 или SgF_4 , обычно необходимо применение элементарного фтора. Реакцию проводят с металлом, или нижшим фторидом, или с другими солями. Вместо фтора в качестве фторирующего агента также широко используют грифтторид брома.

Фториды тантанидов и актинидов со степенью окисления +III и +IV нерастворимы в воде. Фториды Li, Ca, Sr и Ba также малорастворимы, причем соединение лития можно осаждают фторидом аммония. Свинец образует малорастворимую соль PbClF , которую можно использовать для весового определения F^- .

Из фторида кальция CaF_2 изготавливают призмы для инфракрасных спектрометров, так как он дает лучшее разрешение, чем NaCl , в области $1500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. NH_4F отличается от остальных галогенидов аммония тем, что он имеет структуру вюрцитита, а не каменной соли или CsI , каждый атом азота образует четыре тетраэдрические N—H—F связи длиной 2.69 \AA . Несмотря на то что частота валентного колебания N—H уменьшается от 3300 до 2820 см^{-1} , длина N—H связи остается такой же, как в NH_4Cl .

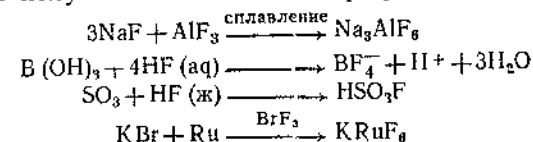
Уместно отметить, что фторид-ион является основанием и фториды тяжелых щелочных металлов могут действовать в качестве катализаторов в ряде неорганических и органических реакций [4].

Нуклеофильную природу фторид-иона можно проиллюстрировать также каталитической перегруппировкой фторолефинов под влиянием CsF , которая включает стадию первоначального присоединения с образованием фторкарбаниона. Стабилизированный фтор-анион $[\text{Cs}[\text{C}_6\text{F}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]]$ образуется при обработке перфторолефинового комплекса $\text{C}_6\text{F}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$ фторидом цезия.

Кислые фториды. Фториды щелочных металлов с HF образуют разнообразные кислые фториды; строение HF_2^- уже обсуждалось ранее. Эти соли получают, смешивая в соответствующих пропорциях исходные компоненты; примерами таких соединений являются: $\text{KF} \cdot 4\text{HF}$ (т. пл. 72°), $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$ (т. пл. 65.8°) и $\text{KF} \cdot \text{HF}$ (т. пл. 239°). Они содержат полимерные ионы с водородными связями [6], например H_2F_3^- .

Комплексные фторо-анионы. Многие металлы и неметаллы образуют комплексные фторо-анионы, если простой фторид является координационно ненасыщенным; некоторые фториды, например BF_3 и PF_5 , — сильные акцепторы F^- -иона. Для получения комплексных фторо-анионов используют сплавление простых фторидов или действие BrF_3 или F_2 на комплексные хлориды. Простым общим методом является реакция фторида аммония с бромидом металлов в ацетоне. Так получают NH_4MnF_3 , NH_4BiF_4 и $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$. Приведенные ниже примеры иллюстрируют использование других

реакций для получения комплексных фторо-анионов:



Многие комплексные фториды металлов гидролизуются, это особенно характерно для соединений с высшими степенями окисления металлов. Факторы, влияющие на стабильность комплексных фторо-анионов, подобны тем, которые были отмечены в случае простых фторидов.

Все комплексные фторо-кислоты являются сильными кислотами. В самом деле, например, для HBF_4 остается только предполагать существование пентавалентного бора или двухвалентного фтора. Вместе с тем изучение системы HF—BF_3 показывает, что соединение состава $1:1$ не образуется, т. е. HBF_4 не существует. Если присутствует молекула растворителя, которая может присоединять протон, то можно считать, что образуется соединение типа $\text{H}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$. Подобное положение наблюдается и в случае других фторо-анионов, например PF_6^- .

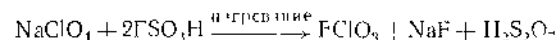
14.5. Неорганические молекулярные фториды

Молекулярные фториды как металлов, так и неметаллов обычно являются газами или летучими жидкостями, аналогично с другими галогенидами часто не наблюдается. Причина этого заключается отчасти в пространственном факторе, поскольку в случае фторидов возможны более высокие координационные числа; кроме того, определенную роль играют факторы, связанные со стабильностью наивысших степеней окисления и образованием ковалентной связи, которые уже были рассмотрены ранее. В тех случаях, когда центральный атом имеет соответствующие вакантные орбитали и особенно если полярность простых связей M—F такова, что приводит к появлению на центральном атоме M значительного положительного заряда (как в SF_6), то возможно образование кратных связей за счет перекрывания заполненных p -орбиталей с вакантными орбиталями центрального атома. Летучесть молекулярных фторидов обусловлена отсутствием каких бы то ни было молекулярных взаимодействий, кроме вандерваальсовых сил, так как полярность фтора очень низка и у него нет никаких внешних орбиталей, которые могли бы участвовать в других типах взаимодействия.

Если во фторидах элементы проявляют свою максимальную ковалентность, как в CF_4 или SF_6 , то соответствующие соединения чрезвычайно химически инертны. В других случаях они или легко

гидролизуются, или образуют стабильные фторо-анионы: так, SeF_6 гидролизует при нагревании, а TeF_6 —при комнатной температуре до $\text{Te}(\text{OH})_6$, хотя SF_6 инертна по отношению к воде.

Отдельные фториды (в тех случаях, когда они представляют самостоятельный интерес) будут описаны при рассмотрении соответствующих элементов. Фториды галогенов рассмотрены вместе с остальными межгалогенными соединениями (стр. 446). Здесь же уместно отметить *перхлорилфторид*. Это соединение, впервые полученное в 1952 г., является сильным окислительным агентом, и в настоящее время его производят в количествах, измеряемых тоннами. Перхлорилфторид представляет собой устойчивый газ с т. кип. $-46,7^\circ$, инертный и не вызывающий в сухом состоянии при комнатной температуре коррозии. Он обладает наивысшей диэлектрической проницаемостью по сравнению со всеми остальными известными газами. Его получают реакцией



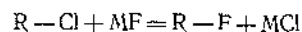
и другими способами. Перхлорилфторид реагирует с водным раствором аммиака, образуя ионы NClO_4^- и HNClO_4^+ , которые могут быть осаждены в виде взрывчатых солей Rb и Cs .

Известен также *хлорилфторид* ClO_2F , который крайне активен и взрывчат.

14.6. Органические соединения фтора

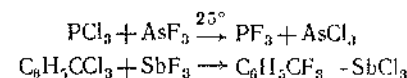
Эти соединения получают разнообразными методами; основные из них перечислены ниже:

1. *Замещение других галогенов под действием фторидов металлов.* Движущая сила реакции



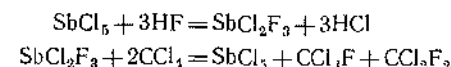
зависит отчасти от разности свободных энергий MF и MCl , которая приблизительно равна разности энергий решеток. Так как энергии решеток пропорциональны обратной величине межионного расстояния, увеличение свободной энергии при образовании MCl из MF пропорционально разности обратных сумм ионных радиусов MF и MCl . Таким образом, чем больше катион M , тем более благоприятна тенденция изменения свободной энергии для указанной выше реакции, и, следовательно, способность к обмену фтора возрастает с увеличением радиуса иона металла в изоморфных соединениях. В случае AgF разность энергий решеток мала вследствие вклада непоной связи в AgCl ; таким образом, AgF является эффективным фторирующим агентом.

Другими фторирующими агентами (каждый из которых в зависимости от условий реакций имеет преимущества) являются AgF_2 , CoF_3 , SbF_3 (+ катализатор SbCl_5), HgF_2 , KNH_2 , ZnF_2 , AsF_3 и др. Следующие примеры иллюстрируют их применение:

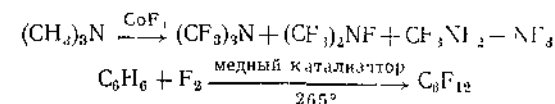


Эффективными фторирующими агентами часто являются также фториды неметаллов. В частности, тетрафторид серы успешно применяют как селективный фторировочный агент для органических кислородсодержащих соединений, например $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ он превращает в $\text{RR}'\text{CF}_2$.

Важный промышленный метод получения органических соединений фтора связан с заменой Cl на F под действием жидкого HF . Чтобы эти реакции протекали в мягких условиях, необходимо применять катализаторы, подобные SbCl_5 , или другие. Например,

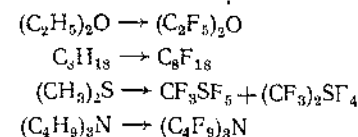


2. *Замещение водорода под действием фторидов или фтора.* В контролируемых условиях, обычно в газовой фазе, можно использовать фтор (разбавленный азотом) или трифторид кобальта, например

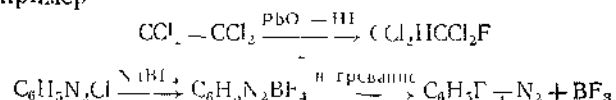


Прямое фторирование, по-видимому, протекает через образование $\text{F}\cdot$ — свободных радикалов.

Особый случай замещения этого типа, который широко используют в лаборатории и в промышленности, — электролиз соединений в жидком HF при более низком напряжении, чем требуется для выделения фтора. В данном случае применяют стальную ячейку со стальными катодами и никелевыми анодами. Как было отмечено выше, органические соединения часто образуют проводящие растворы в жидком HF и фторируются у анода до перфторпроизводных. Примерами электролитического фторирования являются следующие реакции:



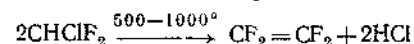
Иногда используют присоединение HF к крайним связям и термическое разложение фтороборатов диазония в ароматическом ряду, например



Энергия связи C—F в действительности очень высока (116 ккал/моль; C—H 99 и C—Cl 79 ккал/моль), но органические фториды не обязательно термодинамически устойчивы, так, стабильность производных фтора можно объяснить отсутствием вакантных ячеек в электронном слое и неспособностью, скажем, воды координироваться с фтором или углеродом на первой стадии гидролиза, тогда как для хлора это возможно за счет использования внешних *d*-орбиталей. Вследствие небольшого размера атома F атомы водорода могут быть замещены атомами фтора с наименьшим пространственным напряжением или искажением по сравнению с замещением другими галогенами. Кроме того, атомы фтора эффективно экранируют атомы углерода от атаки какими-либо реагентами. Наконец, поскольку атом углерода, связанный с фтором, можно рассматривать как эффективно окисленный (тогда как в C—H он восстановлен), фторуглеводороды совершенно не проявляют тенденции к окислению кислородом. Фторуглеводороды реагируют только с горячими металлами, например с расплавленным натрием. При их пиролизе происходит разрыв C—C, а не C—F-связей.

Замещение водорода на фтор приводит к увеличению плотности, но не в такой степени, как для других галогенов. Полностью фторированные производные $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ имеют очень низкие точки кипения для своего молекулярного веса; силы межмолекулярного взаимодействия также малы, что проявляется в низкой величине коэффициента трения политетрафторэтилена $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)_n$.

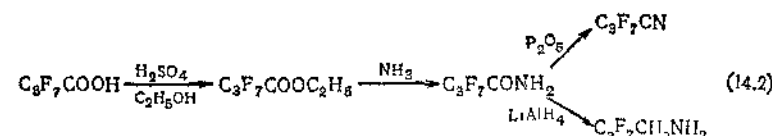
Промышленно важными органическими производными фтора являются хлорфторуглеводороды, которые применяют в качестве негорючих, инертных хладагентов, распылителей в аэрозольных баллонах и теплоносителей. Полимеризацией фторолефинов получают масла, смазочные материалы и т. д., кроме того, их используют как полупродукты в органическом синтезе. Так, CHClF_2 применяют для получения тетрафторэтилена



C_2F_4 получают быстрым охлаждением реакционной смеси, содержащей CF_2 -радикалы, образовавшиеся при температурах выше 1500° при взаимодействии угля почти с любым источником фтора. Тетрафторэтилен (т. кип. $-76,6^\circ$) может полимеризоваться термически или в водной эмульсии в присутствии инициаторов — кисло-

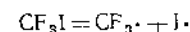
рода, перекисей и т. д. Удобным лабораторным способом получения C_2F_4 является термический крекинг полимера при $500-600^\circ$.

Фторированные карбоновые кислоты отличаются, во-первых, высокой кислотностью, например в случае CF_3COOH $K_a=5,9 \cdot 10^{-4}$, тогда как CH_3COOH имеет $K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$. Во-вторых, многие обычные реакции карбоксильной группы можно провести, не затрачивая фторалкильную группу, как следует из уравнения

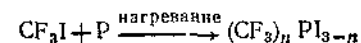


Трифторуксусный ангидрид, получаемый действием P_2O_5 на трифторуксусную кислоту, широко используют в органической химии как ацилирующий агент в присутствии свободной кислоты.

Перфторкарбоновые кислоты $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COOH}$ можно превратить в перфторалкилгалогениды, например, действием I_2 на их серебряные соли. Такие галогениды довольно активны, при нагревании или облучении они подвергаются свободнорадикальным реакциям; однако вследствие высокой электрооттягивающей способности перфторалкильных групп они не вступают во многие обычные реакции нуклеофильного замещения алкилгалогенидов и с трудом образуют реактивы Гриньяра. Энергия активации реакции



составляет всего 1,7 ккал/моль. CF_3I является важным промежуточным продуктом при получении трифторметильных производных. Так, реакция CF_3I и подобных соединений с металлами и неметаллами приводит к многочисленным трифторметильным производным, например



Литература

- Banks R. E., Fluorocarbons and their Derivatives, Oldbourne Press, London, 1965.
 Описаны свойства и реакции перфторалкильных соединений металлоидов и неметаллов.
 Banks R. E., Haszeldine R. N., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 338 (1961).
 Полифторалкильные соединения металлоидов и неметаллов.
 Clark H. C., Chem. Rev., 58, 869 (1958).
 Физические и химические свойства фторидов галогенов и других ковалентных фторидов.

- Гудлицкий М., Химия органических соединений фтора, Госхимиздат, М., 1961.
- Hyman H. H., Katz J. J., in *Non-Aqueous Solvents Systems*, Academic Press, New York, 1965.
- Жидкий HF как растворитель.
- Mellor J. W., *Comprehensive Treatise of Inorganic Chemistry*, Vol. II, Suppl. I, Part. I, Longmans, Green, New York—London, 1956.
- Parvath A. E., Leifler A. I., *Aromatic Fluorine Compounds*, Reinhold, New York, 1962.
- Исчерпывающее справочное руководство.
- Peacock A. E., *Progr. Inorg. Chem.*, 2, 193 (1960).
- Некоторые фтористые соединения переходных металлов.
- Rudge A. J., *Manufacture and Use of Fluorine and its Compounds*, Oxford Univ. Press, 1962.
- Shapre A. G., *Quart. Rev.*, 9, 49 (1957).
- Хорошая краткая статья о неорганической химии фтора.
- Simons J. H., ed., *Fluorine Chemistry*. Vols I—V, Academic Press, New York, 1954.
- Исчерпывающий справочный материал по специальным разделам химии фтора. Том V содержит ценный общий обзор по фторсодержащим соединениям элементов с 819 ссылками и обзор промышленных аспектов химии фтора.
- т. I Фтор и его соединения, ИЛ, М., 1953.
- т. II Фтор и его соединения, ИЛ, М., 1956.
- Stiles W., Tallow J. C., Shapre A. G., eds., *Advances in Fluorine Chemistry*, Butterworth.
- Ряд связанных обзоров, охватывающих все аспекты химии фтора. Т. I: фториды галогенов, фториды переходных металлов, фтороборные кислоты, электрохимическое фторирование; т. II: термохимия, запасы фтора, масс-спектрометрия, прямое фторирование органических соединений, фториды актинов, физиологическое действие; т. III: влияние C_nF_{2n+1} -групп на активность $>C=O$, перфторалкильные соединения, фториды азота, промышленные фторохимикаты, получение замещением галогена, т. IV: техника работы со фтором, основные группы фторидов; т. V: оксифториды азота, фториды фосфора.
- Trenchel P. M., Stone F. G., *Adv. Organometal. Chem.*, 1, 143 (1964).
- Фторуглеродные производные металлов.
1. Maclean J. N., Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1549 (1962).
 2. Atoji M., Lipscomb W. N., *Acta Cryst.*, 7, 173 (1954).
 3. Arnold J., Millen D. J., *J. Chem. Soc.*, 1965, 510.
 4. Rand L., Swisher J. V., Cronin C. J., *J. Org. Chem.*, 27, 3505 (1962).
 5. Parshall G. W., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, 1962, 215.
 6. Forrester J. D., Senko M. E., Zalkin A., Templeton D. H., *Acta Cryst.*, 16, 58 (1963).

15

СТЕРЕОХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СОЕДИНЕНИЯХ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

15.1. Введение

Теперь необходимо завершить рассмотрение тех элементов первого малого восьмиэлементного периода, которые строго подчиняются правилу октета. Некоторые из них проявляют также сильную тенденцию образовывать кратные связи. Стереохимия их соединений определяется этими двумя факторами. В следующих главах будет рассмотрена стереохимия остальных непериодических элементов, т. е. аналогов элементов первого малого периода. Для многих из них наличие низколежащих d -орбиталей означает, что число электронных пар на внешней оболочке может быть больше четырех, т. е. правило октета строго не выполняется и в действительности очень часто нарушается. Кроме того, для этих более тяжелых атомов образование двойных связей с участием pd -орбиталей гораздо менее важно, чем для их легких аналогов первого малого периода, в то же время они могут в различной степени использовать низколежащие dl -орбитали для образования кратных связей. Таким образом, стереохимия и химическая связь в соединениях более тяжелых элементов значительно разнообразнее и сложнее.

В этой главе будет рассмотрена проблема установления зависимости между строением молекул и природой химической связи в них. Эта проблема имеет два аспекта: первый, которому будет уделено наибольшее внимание, касается формы молекулы, т. е. углов между связями в молекуле; второй, более краткий, затронет некоторые вопросы образования кратных связей, в частности вопрос, касающийся длин связей.

Безоговорочно принимаем, что в двухцентровых связях электронная плотность симметрично распределена относительно межъядерной оси. Иными словами, не будем рассматривать возможность образования изогнутых связей. Хотя это, несомненно, хорошее и полезное приближение и, вероятно, значительно лучше, чем многие другие, обычно принимаемые в простой теории валентности,—

следует помнить, что, за исключением специальных случаев, где рассмотрение симметрии запрещает это химические связи могут быть, *по крайней мере* немного, изогнутыми [1].

ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ АТОМАМИ С ЗАПОЛНЕННЫМ ОКТЕТОМ

Эта часть будет до некоторой степени обзором и систематизацией принципов, уже упомянутых при рассмотрении элементов первого малого периода. Кроме того, здесь будут рассмотрены соединения тяжелых элементов, в которых выполняется правило октета. Сперва будут описаны случаи, когда все электроны валентного уровня участвуют в образовании простых связей или присутствуют в виде неподеленных пар, а затем те случаи, когда некоторые электроны валентного уровня участвуют в образовании кратных связей, возникших за счет p -орбиталей.

15.2. Молекулы только с простыми связями

Таблица 15.1

Валентные углы в некоторых молекулах AB_2 , AB_3 и ACB_3
(атом А имеет октет)

Молекула	Угол, град	Молекула	Угол, град	Молекула ^а	Угол, град
NH ₃	107	NF ₃	103	OCl ₂	~111
PH ₃	94	PF ₃	104	ClO ₂	~117
AsH ₃	92	PCl ₃	100	OF ₂	102
SbH ₃	91	PBi ₃	~100	POF ₃	103 (FPF)
OH ₂	105	AsF ₃	102	SO ₂ F ₂	93 (FSF)
SH ₂	92	SbCl ₃	98	PSF ₃	100 (FPF)
		SbCl ₃	104	SCl ₂	~102
		SbBr ₃	~96		
		SbI ₃	~98		

^а В последней колонке некоторые молекулы имеют кратные связи (например PO, PS, SO) наряду с простыми. Однако (за исключением IO₂) полагают, что это заметно не влияет на величину валентных углов.

В табл. 15.1 приведены некоторые молекулы типа AB_2 , AB_3 , ACB_3 и другие, в которых центральный атом А обладает завершенным октетом. Из приведенных данных следует, что величины углов лежат в пределах 91—117° и, за исключением двух молекул, для всех остальных — между 91—107°. В NH₃ и H₂O величины углов

приближаются к тетраэдрическому углу 109°28'. Для объяснения наблюдаемых изменений в величинах углов было выдвинуто несколько различных гипотез. Однако эти предложения следует рассматривать не как взаимно исключающие, а скорее как дополняющие друг друга, или как различные пути утверждения одного и того же факта, или же как выделение разных, но важных вкладов в конечный эффект. Одно из объяснений связано с предположением, что центральные атомы O и N имеют тенденцию образовывать гибридные sp^3 -орбитали. Вследствие того что связывающие и несвязывающие электронные пары неэквивалентны, можно ожидать, что орбитали, занятые неподеленными парами, и орбитали, используемые для образования связей, также не будут строго эквивалентными. Отклонения в величинах углов направлены в сторону уменьшения величины тетраэдрического угла (меньше чем 109.28). Затем предположили, что связывающие пары сконцентрированы вдоль межядерных осей, и, следовательно, неподеленные пары имеют тенденцию занимать относительно большую область пространства. Таким образом, подобная гибридизация дает связывающие орбитали с несколько меньшим углом между ними, чтобы компенсировать максимальную прочность связей и минимальное межэлектронное отталкивание. С другой стороны, необходимо еще раз отметить, что энергии электростатического отталкивания между относительно положительно заряженными атомами водорода в NH₃ и H₂O недостаточно, чтобы вызвать увеличение угла от 90° до наблюдаемых значений, даже если предположить, что образование связей происходит за счет чистых p -орбиталей.

Поражает, что при переходе от NH₃ к PH₃ наблюдается резкое уменьшение величины угла до ~94 и затем до ~92 в AsH₃ и SbH₃. Точно так же в HSH угол составляет ~92. Это могло бы быть следствием способности атомов более тяжелых элементов образовывать более прочные связи с водородом за счет использования почти чистых p -орбиталей. Подобным же образом в галогенидах, и особенно во фторидах, валентные углы обычно меньше тетраэдрического, что свидетельствует об увеличении p -характера связывающих орбиталей и уменьшении p -характера орбиталей, занятых неподеленными парами. Некоторые данные микроволновых спектров, по-видимому, свидетельствуют о том, что вклад d -характера в H₂S и других соединениях элементов второго малого периода имеет такой же порядок, как и вклад s -характера, что могло бы привести к уменьшению угла в H₂S до приблизительно 90°.

Как уже отмечалось (и это следует из данных табл. 15.1), меньшие углы обычно встречаются в тех молекулах, в которых центральный атом менее электроотрицателен, нежели атомы, связанные с ним. Это объясняется тем, что конфигурация, отвечающая минимуму потенциальной энергии, определяется не только зависимостью

перекрывания от углов и, следовательно, внутренней прочностью связи, но также изменением энергии отталкивания различных электронных пар (т. е. взаимодействий типа: неподеленная пара — связывающая пара, неподеленная пара — неподеленная пара и связывающая пара — связывающая пара, обозначаемых далее как НП-СП, НП-НП и СП-СП соответственно). Если, например, в AB_3 связывающие электроны оттягиваются от А, СП-СП отталкивание будет уменьшаться, давая возможность уменьшиться валентному углу, чтобы в свою очередь уменьшить НП-СП-отталкивание. Большой валентный угол в молекуле ClO_2 нельзя объяснить с определенностью. Однако представляется вероятным, что в этой молекуле образуется π -связь $Cl-O$, что вызывает значительную делокализацию неспаренного электрона, а также влияет на величину валентного угла.

15.3. Молекулы с кратными связями

Для молекул с кратными связями, то таких, в которых все атомы подчиняются правилу октета, можно вполне надежно предсказать симметрию как методом ВС, так и методом МО, и в то же время ни то, ни другое приближение в простейшей форме не в состоянии предсказать величины валентных углов с точностью, большей чем $10-15^\circ$ или примерно близкой к ней.

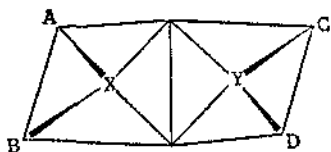


Рис. 15.1 Образование двойной связи совмещением ребра двух тетраэдров.

С точки зрения метода ВС можно считать, что электроны любого атома, обладающего завершенным октетом, будут стремиться расположиться так, что электронные пары сосредоточатся по направлению к вершинам тетраэдра. Итак, для молекулы, подобной этану, ее строение можно правильно предсказать, рассматривая простую связь $C-C$ как совмещение вершин двух тетраэдров около атомов углерода. Это приближение можно распространить на случаи двойных и тройных связей. Считают, что двойная связь образуется в результате совмещения по ребру двух тетраэдров. Так, в общем случае строение молекулы типа $ABX=YCD$ должно быть таким, как представлено на рис. 15.1, с углами AXY , CYX и т. д., равными приблизительно 125° , и углами AXB и CYD , равными приблизи-

тельно 109° . Отметим, что это приближение качественно предсказывает, что молекула в целом должна быть плоской и представляет собой механическую аналогию для запоминания того факта, что вращение относительно двойной связи сильно затруднено. Эта наиболее общая формулировка включает случаи, в которых А, В, С и D являются отдельными атомами, как в этилене, а также и случаи, в которых один, два или три из них заменены на неподеленные пары, как в $R_2C=N(OH)$, $Cl_2C=O$, $C_6H_5N=N(OH)$ или $CIN=O$.

С точки зрения метода МО молекулы с двойными связями можно рассматривать следующим образом. Возьмем общий случай $ABX=YCD$. Предположим, что каждый атом X и Y обладает рядом гибридных орбиталей приблизительно (и вначале для простоты предположим, что это точно) типа sp^2 , образованных из атомных s -, p_x - и p_y -орбиталей. По одной из них от каждого атома X и Y использовано для образования σ -связи $X-Y$. Две оставшиеся формируют либо электронные пары, образующие связи с атомами А, В, С и D, либо неподеленные пары. Наконец, за счет комбинации p_z -орбиталей X и Y, каждая из которых занята одним электроном, образуется π -связь $X-Y$. Следовательно, снова будет предсказана копланарность скелета $ABX=YCD$ и вследствие наличия π -связи очень высокий барьер внутреннего вращения. Если придерживаться первоначального предположения, что гибридизация X и Y точно sp^2 , тогда следует ожидать, что все углы будут равны 120° . Но при рассмотрении, например, X оказывается, что это предположение

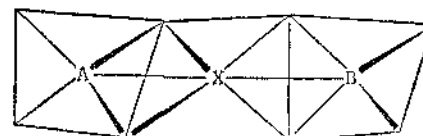


Рис. 15.2 Образование двух двойных связей с точки зрения метода ВС.

чрезмерно ограничено, так как неясно, почему орбитали, используемые X для образования связей с тремя разными группами, должны быть полностью эквивалентными. Если они не эквивалентны, то можно ожидать отклонений величин валентных углов от 120° .

Чтобы проверить полезность этих двух приближений, которые приводят к идентичным предсказаниям относительно симметрии и по существу к одинаковым предсказаниям в отношении порядка величины валентных углов, можно обратиться к данным табл. 15.2.

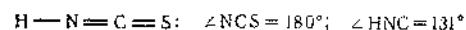
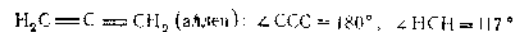
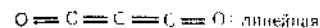
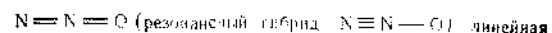
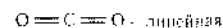
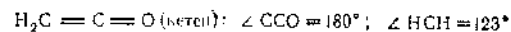
Остается рассмотреть еще один общий случай образования двойной связи атомами, подчиняющимися правилу октета, который в общем виде можно представить как $A=X=B$. Исходя из метода ВС, следует предсказать линейность такой группировки, т. е. угол AXB должен быть равен 180° (рис. 15.2). Используя метод МО, придем

Таблица 15.2

Структура некоторых молекул типа $ABX=UCD$

Молекула	A	B	X	Y	C	D	Плоская	Валентные углы, град			
								YXA	YXB	XYS	XUD
$H_2C=CH_2$	H	H	C	C	H	H	Да	120	120	120	120
$Cl_2C=CCl_2$	Cl	Cl	C	C	Cl	Cl	»	123	123	123	123
$H_2N=NO_2$	H	H	N	N	O	O	»	Неизвестны	115	115	115
$(CH_3)_2C=N(OH)$	C	C	C	N	O	—	»	131	113	111	—
$[ON=NO]^{2-}$	O	—	N	N	—	O	»	Все неизвестны			
$ClNO$	Cl	—	N	O	—	—	»	116	—	—	—
$BrNO$	Br	—	N	O	—	—	»	114	—	—	—
$Cl_2C=O$	Cl	Cl	C	O	—	—	»	124	124	—	—
$F_2C=O$	F	F	C	O	—	—	»	~124	~124	—	—
$HFC=O$	H	F	C	O	—	—	»	Неизвестен	122	—	—

к точно такому же выводу, проводя следующий анализ. Атом X использует две гибридные sp -орбитали для образования σ -связей с атомами A и B. Кроме того, у него остаются еще две p -орбитали, расположенные под прямым углом в плоскости, перпендикулярной оси AXB, которые могут комбинировать с соответствующими орбиталями A и B с образованием π -связей. Это показано на рис. 15.3. В каждом случае можно также предсказать высокий барьер внутреннего вращения A относительно B. Примерами молекул этого типа, для которых подтверждаются предсказания, являются:



Наконец, рассмотрим *тройную связь*, которую в общем виде можно представить как $A-X \equiv Y-B$. Метод ВС позволяет представить образование тройной связи как результат совмещения граней двух тетраэдров. Из этого следует, что группировка $A-X \equiv Y-B$

должна быть полностью линейной (рис. 15.4). Используя метод МО, следует предположить, что для образования σ -связей $A-X-Y$ и $X-Y-B$ каждый из атомов X и Y использует линейные гибридные sp -орбитали. Тогда у обоих атомов X и Y остается по две p -орбитали, расположенные под прямым углом в плоскостях, перпендикулярных оси AXBY, которые перекрываются, образуя две π -связи (рис. 15.5). Таким образом, снова оба приближения приводят к одинаковым предсказаниям в отношении симметрии; имеющиеся в настоящее время данные подтверждают эти предсказания. Так, ацетилен и все его производные, например $N \equiv C-C \equiv CH$, $Cl-C \equiv C-H$, $CH_3-C \equiv C-CH_3$ и т. д., линейны, точно так же как $H-C \equiv N$, $N \equiv C-C \equiv N$ и др.

Следует сделать некоторые дополнительные замечания, чтобы не сложилось слишком оптимистического представления о приведенной выше простой структурной теории. Изложенные ранее положения имеют ограничения и к тому же связаны с осложнениями

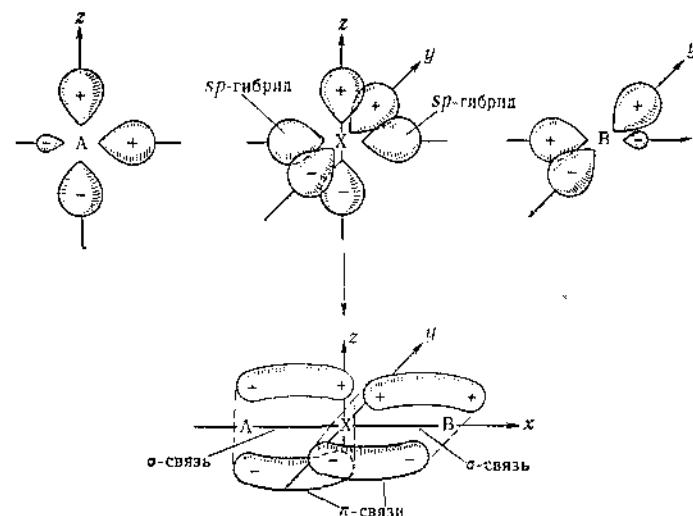
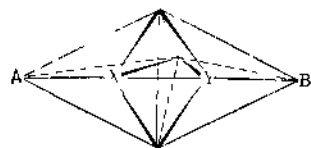


Рис. 15.3. Образование двух двойных связей с точки зрения метода МО.

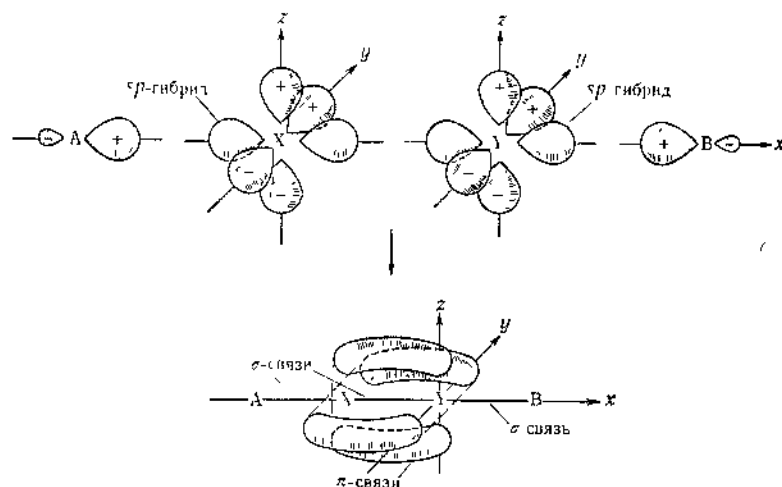
при их применении. Основным ограничением является невозможность *точного* предсказания валентных углов: исключение составляют молекулы типа $A=X=B$ и $A-X \equiv Y-B$. В качестве конкретного примера возьмем молекулу типа $X_2C=CX_2$; угол XCX никогда не равен точно 109° , как это предсказывает метод ВС, или 120° , что следует из рассмотрения методом МО, в их приведенных выше простейших вариантах. Кроме того, величина угла изменяется в

зависимости от природы атомов X. Так, в $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ угол HCH равен $119,9^\circ$, а в $\text{H}_2\text{C}=\text{CBr}_2$ угол BrCBr равен $113,5^\circ$. Действительно, такого изменения валентных углов следовало ожидать, так же как и для молекул без кратных связей. С точки зрения метода ВС



Р и с. 15.4. Образование тройной связи с точки зрения метода ВС.

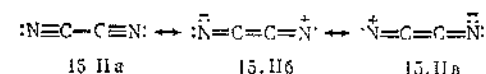
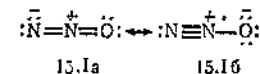
это означает, что четыре электронные пары не расположены по направлению к вершинам совершенно правильного тетраэдра и, так как химическое окружение в разных углах неидентично, не следует удивляться отсутствию полного соответствия. Аналогично при рассмотрении методом МО отклонения валентных углов от 120° сви-



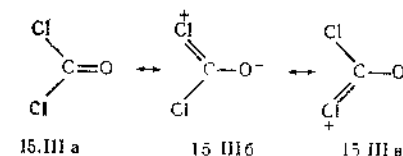
Р и с. 15.5. Образование тройной связи с точки зрения метода МО.

детельствуют о том, что атомы углерода не используют три эквивалентные sp^3 -гибридные орбитали; орбитали, участвующие в образовании σ -связей с атомами X, несколько отличаются от орбиталей, используемых для образования σ -связи с углеродом, а изменения характера и формы орбиталей зависят до некоторой степени от идентичности атомов X. Вполне уместно ожидать таких изменений.

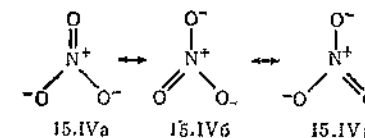
В случае тех молекул, для которых важны несколько резонансных структур, возникают дополнительные осложнения. Иногда на основании всех важных канонических структур можно *точно* предсказать абсолютно одинаковые валентные углы и интерпретация остается однозначной. Примерами этого являются соединения 15.I и 15.II. Наиболее сложный случай возникает, когда две или более важные канонические структуры имеют подобную, но не идентичную



симметрию. Типичным примером является фосген (хлорокись углерода) с молекулярной симметрией C_{2v} (15.III). Из трех резонансных структур следует копланарность молекулы, и, действительно, она плоская, но каждая структура была бы наиболее устойчивой с несколько различным набором валентных углов. Только 15.IIIa



имеет симметрию C_{2v} . Действительные валентные углы должны быть наилучшими с энергетической точки зрения. В случае нитрат-иона воспользуемся методом ВС, представленным формулами 15.IV



Теперь ни одна из энергетически эквивалентных структур 15.IV а—15.IV в (если бы она существовала) не обладала бы симметрией D_{3h} , которую в действительности имеет нитрат-ион, но, конечно, необходимо помнить, что канонические структуры являются гипотетическими. Следует предположить, что они должны иметь геометрию действительной молекулы, даже несмотря на менее симметричное электронное распределение.

В заключение этого раздела необходимо кратко обсудить соотношение между рассмотрением кратной связи методами ВС и МО,

которые, как было показано, в равной степени удовлетворительно объясняют симметрию молекул с кратными связями. Хотя оба метода кажутся одинаково пригодными, можно задать вопрос: являются ли оба метода равным образом фундаментально обоснованными? Другими словами, есть ли какие-либо существенные теоретические доводы в пользу предпочтения полного описания двойной или тройной связи при помощи эквивалентных изогнутых связей или (σ - π) комбинации или можно выбрать любое из них, наиболее удобную для данной цели?

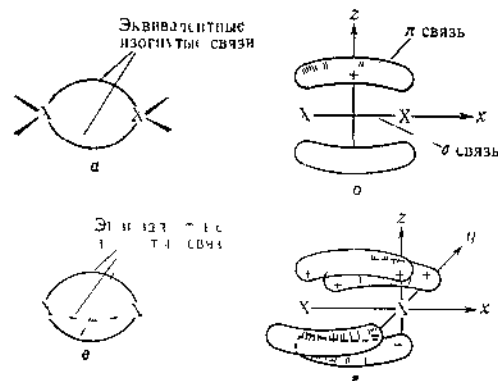


Рис 15.6 Способы представления кратных связей

В количественных вычислениях оба метода, как можно показать, дают правильные результаты с довольно высокой степенью приближения. В самом деле, две изогнутые связи (рис 15.6, а) математически эквивалентны (σ - π)-комбинации (рис 15.6, б). Оказывается (особенно в органической химии), что (σ - π)-описание кратной связи имеет некоторые умозрительные преимущества и является более модным, но оно не фундаментальнее и не правильнее по сравнению с описанием методом валентных связей. Следует пользоваться обеими концепциями при рассмотрении возможных структур молекул.

ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ У АТОМОВ С ВАЛЕНТНЫМИ УРОВНЯМИ, СОДЕРЖАЮЩИМИ БОЛЕЕ ВОСЬМИ ЭЛЕКТРОНОВ

Непереходные элементы IV, V, VI и VII групп второго восьмизначного и других периодов образуют различные соединения, в которых валентные уровни атомов этих элементов заняты более чем четырьмя связывающими и неподеленными парами электронов. Кажется удивительным то, что строение молекул этих соеди-

нения часто отклоняется от симметричного, которого можно было бы для них ожидать, хотя известны и такие соединения, молекулы которых имеют симметричное строение.

В основном будем рассматривать молекулы типа AB_n или AB_nC_m , в которых с центральным атомом А (атомом непереходного элемента одного из больших периодов) связаны все остальные атомы. Такими атомами могут быть как атомы того же элемента, так и атомы различных химических элементов. Задачей теории является нахождение ряда орбиталей, пригодных для размещения всех электронов валентного уровня атома А, причем как электронов А-В- и А-С связей, так и несвязывающих электронов, кроме того, орбитали, занятые связывающими парами, должны быть направлены вдоль осей А-В и А-С.

Разработаны два основных приближения для разрешения этой проблемы. Одно из них основано на том соображении, что s - p - d -гибридные орбитали образуются в достаточном числе, для того чтобы все связи были двухцентровыми и двухэлектронными ($2c$ - $2e$). Другое предполагает, что центральный атом использует свои p -орбитали для образования трехцентровых, четырехэлектронных связей ($3c$ - $4e$), а остающиеся d -орбитали не рассматриваются. Первое из этих приближений, которое является более старым, лучше известным и, возможно, более широко признанным назовем *теорией полной гибридизации*, а второе, которое еще мало применяют, назовем *теорией трехцентрковой связи*. Каждое из них является крайним случаем, т. е. сильным упрощением, и поэтому нельзя ожидать, чтобы оба они были вполне удовлетворительными. Вместе с тем каждое имеет свои достоинства в обеспечении простой корреляции и объяснении многих структурных данных.

15.4. Теория полной гибридизации

Случаи применения. Следующей ступенью после октета является децет в молекулах общей формулы AB_5 . Чтобы разместить у А пять электронных пар, он должен обладать пятью связывающими орбиталями. Его ns - и три np -орбитали могут обеспечить образование только четырех гибридных орбиталей. Чтобы иметь пять орбиталей, следует также использовать дополнительную атомную орбиталь с наименьшей возможной энергией. Предполагается, что это будет одна из nd -орбиталей.*

Таким образом, связывающие орбитали будут относиться к одному из типов sp^3d -гибридных орбиталей. Как отмечалось на стр. 99, ч. I, су-

* Отмечалось, что выбор d -орбитали, а не некоторой другой вышележащей орбитали часто является произвольным с чисто энергетической точки зрения. Ср. Klemperger W, J. Am. Chem. Soc., 83, 3910 (1961).

существуют два вида sp^3d -гибридных орбиталей, обладающих разными типами симметрии: $sp^3d_{z^2}$ с пятью орбиталями, направленными к вершинам тригональной бипирамиды, и sp^3d_{xy} (или sp^3d_{xy}) с орбиталями, направленными к углам квадратной пирамиды. Невозможно с определенностью предсказать, какой из этих видов будет давать более устойчивые соединения, но экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в основном им будет $sp^3d_{z^2}$, так как все известные соединения построены по типу тригональной бипирамиды, например PCl_5 (газ), PF_5 , $SbCl_5$ и SOF_4 . Недавно установлено, что исключением является $Sb(C_6H_5)_5$ в твердом состоянии.

В соединениях типа AB_5 , где все электроны валентного уровня атома А являются связывающими электронами, а атом А должен иметь шесть гибридных орбиталей, с достаточным основанием можно ожидать, что они будут октаэдрического sp^3d^2 -типа. Следовательно, такие молекулы должны быть октаэдрическими, и все известные из них действительно имеют такое строение. К их числу относятся такие молекулы и ионы, как SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , PF_6^- , $SnCl_6^{2-}$, SrF_6^{2-} и т. д., а также и F_5S-SF_5 , в которой каждый атом серы имеет октаэдрическое окружение из пяти атомов фтора и атома серы.

Молекулы или ионы типа AB_7 с четырнадцатью электронами на орбиталях валентного уровня встречаются крайне редко. К ним могли бы относиться только следующие типы: AB_7 , где А — элемент VII группы, AB_7^- , где А — элемент VI группы, AB_7^{2-} , где А — элемент V группы, и AB_7^{3-} , где А — элемент IV группы. Однако в настоящее время не известны ионы таких типов, а единственным известным примером является нейтральная молекула IF_7 . Полагают, что семь связывающих орбиталей иода относятся к одному из типов sp^3d^3 -гибридных орбиталей, хотя нельзя отрицать, что $4f$ -орбитали могут играть некоторую роль в гибридизации. Даже в том случае, если вкладом $4f$ -орбиталей можно пренебречь, возможны разные типы симметрии sp^3d^3 -гибридных орбиталей в зависимости от того, какие три d -орбитали используются. Наиболее симметричной структурой должна быть пентагональная бипирамида (симметрия D_{5h}), и она действительно реализуется в случае IF_7 , как в газообразном, так и в твердом состоянии, хотя в последнем случае имеются значительные искажения.

Теперь можно рассмотреть класс молекул, в которых валентный уровень атома А в молекуле AB_n имеет десять, двенадцать или четырнадцать электронов и более чем n электронных пар, иными словами, случаи, когда центральный атом обладает неподеленными парами электронов.

Рассмотрим сперва молекулы типа AB_3 , в которых имеется одна неподеленная пара у атома А. В настоящее время известно достаточное число таких молекул, и большинство тех, для которых установлено строение, приведены в табл. 15.3. Валентные углы и меж-

Таблица 15.3

Строение молекул AB_3 и AB_2C_2 с одной неподеленной парой электронов у атома А

Молекула	Расстояние, А		Угол, град	
	A—B	A—B' (A—C)	BAВ	B'AB
SF_4	$1,646 \pm 0,003$	$1,545 \pm 0,003$	$173,0 \pm 0,5$	$101,5 \pm 0,5$
SeF_4	$\sim 1,76$	$\sim 1,76$	$160-180$	~ 120
$(C_6H_5)_2SeCl_2$	$Se-Cl \ 2,30 \pm 0,05$	$Se-C: ?$	180 ± 5	$?$
$(C_6H_5)_2SeBr_2$	$Se-Br \ 2,52 \pm 0,05$	$Se-C \ 1,91 \pm 0,03$	180 ± 3	110 ± 10
$TeCl_4$	$\sim 2,33$	$\sim 2,33$	~ 170	$90-120$
$(C_6H_5)_2TeBr_2$	$Te-Br \ 2,682$	$Te-C \ 2,18$	178	95 ± 1
$(CH_3)_2TeCl_2$	$Te-Cl \ 2,51 \pm 0,01$	$Te-C \ 2,07 \pm 0,03$	$172,3 \pm 0,3$	$98,2 \pm 1,1$
$[IO_2F_2]^-$	$I-F \ 2,0 \pm 0,1$	$I-O \ 1,94 \pm 0,05$	~ 180	100 ± 7

атомные расстояния приведены с ссылкой на рис. 15.7, на котором указан тип строения, характерный, насколько известно, для всех таких молекул. Хотя такое сравнительно несимметричное строение

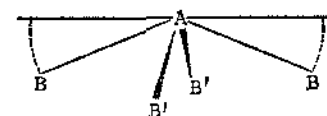


Рис. 15.7. Общая схема строения молекул типа AB_3 или AB_2C_2 , в которых атом А имеет неподеленную пару электронов (симметрия C_{2v})

кажется немного странным, его можно объяснить следующим образом. Предполагаем, что центральный атом использует ряд тригональных бипирамидальных sp^3d -орбиталей для размещения на них пяти электронных пар валентного уровня и что неподеленная пара занимает одну из экваториальных орбиталей. В предельном случае это значило бы, что угол B'AB должен быть равен 180° , а угол B'AB' — 120° . Как и в предыдущих случаях, можно ожидать, что действительные величины углов будут только приближаться к этим значениям. Данные табл. 15.3, большинство из которых очень точны, свидетельствуют, что изложенное выше предположение позволяет предсказать правильную симметрию и приблизительно точные величины валентных углов. Тенденцию уменьшения величины углов B'AB' до значений много меньше 120° можно объяснить, предположив, что НП-СП-отталкивание больше, чем СП-СП-отталкивание.

Подобный анализ можно распространить на системы AB_3 и AB_2 , в которых атом А имеет всего пять электронных пар в валентном уровне.

Для случая AB_3 (две неподеленные пары) известно три примера, а именно ClF_3 , BrF_3 и ICl_3 , строение которых приведено на рис. 15.8. Молекулярные параметры для ClF_3 и BrF_3 , которые были определены из данных микроволновых спектров этих соединений в газовой фазе, являются очень точными. Рентгенографическое изучение показывает только слабые и незначительные изменения в кристаллическом состоянии. ICl_3 существует только в твердом состоянии и имеет димерное строение (рис. 15.8). Строение ClF_3 и

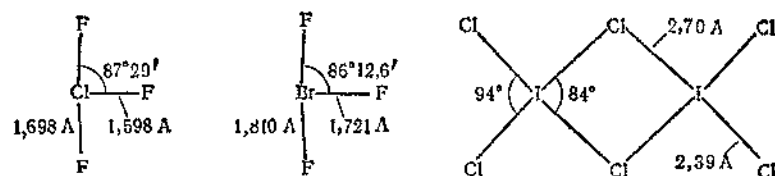


Рис. 15.8 Структура молекул ClF_3 , BrF_3 и I_2Cl_6 .
 Две первые молекулы имеют симметрию C_{2v} , тогда как димер имеет симметрию D_{4h} .

BrF_3 можно объяснить, исходя из предположения, что атомы Cl и Br используют ряд тригональных бипирамидальных sp^3d -орбиталей для размещения на них трех связывающих и двух неподеленных электронных пар, причем последние занимают экваториальные орбитали. Структура $(ICl_3)_2$ будет обсуждена в дальнейшем.

Известными системами типа AB_3 являются XeF_2 , KrF_2 и различные трехгалогенные анионы, такие, как I_3^- , ICl_2^- и $ClBr_2^-$. Все они линейны и наиболее тяжелый атом находится в середине молекулы. Распространяя предшествующий анализ на такие системы, можно снова предположить, что центральный атом имеет ряд sp^3d тригональных бипирамидальных гибридных орбиталей, из которых аксиальные заняты связывающими, а экваториальные неподеленными электронными парами.

Ввиду предполагаемого тригонального бипирамидального расположения пяти электронных пар в рассмотренных соединениях их строение можно обозначить как «ψ-тригональное бипирамидальное». Это лишь один пример обычной системы номенклатуры с использованием префикса ψ, указывающего на определенное расположение связей, которое, как считают, образует часть полной структуры, если неподеленная пара или пары принимают участие в образовании связей. Эта система неудовлетворительна, так как она не обеспечивает полностью объективного обозначения исключительно экспериментальных фактов, но вместо этого также подразумевает интерпретацию фактов. Однако это удобный путь для обозначения некоторых типов строения в отсутствие любого другого, сравнимого с ним по простоте, и его часто используют в современной литературе.

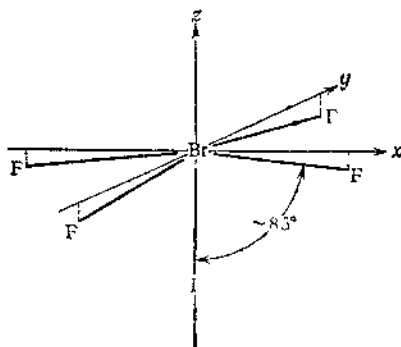
Поэтому эта система будет использована в данной книге, *по это, однако, не значит, что теория валентности, из которой она выводится, является безусловно рекомендуемой.*

В заключение рассмотрения соединений с центральными атомами, обладающими десятиэлектронными валентными уровнями, следует отметить, что хотя существует последовательная схема для объяснения строения, в действительности она представляется весьма эмпирической. Во-первых, отсутствует ясное теоретическое обоснование того, что строение молекул типа тригональной бипирамиды более предпочтительно по сравнению с квадратной пирамидой с гибридизацией sp^3d . И только из самих экспериментальных данных, которые уже известны, можно заключить, что первый тип обычно является более корректным выбором. Во-вторых, нельзя с уверенностью объяснить, почему именно *экваториальные орбитали всегда заняты неподеленными парами*. В действительности можно было ожидать обратного, так как аксиальные связи в тригональной бипирамидальной и ψ-тригональной бипирамидальной молекулах всегда *более длинные* и поэтому, вероятно, более слабые, чем экваториальные связи. В-третьих, не ясно, что Т-структура в случае соединений типа AB_3 должна обуславливать меньшее отталкивание между электронными парами, чем альтернативная структура с неподеленными парами, занимающими две аксиальные орбитали. Вопрос заключается в том, должна ли энергия отталкивания шести взаимодействий типа НП-СП и трех СП-СП (120°) быть меньше, чем полная энергия отталкивания одного взаимодействия НП-НП ($\geq 120^\circ$), двух НП-СП ($\leq 120^\circ$), четырех НП-СП ($\geq 90^\circ$) и двух СП-СП ($\leq 90^\circ$). Очевидно, нет никакого чисто качественного порядка типов отталкивания, а именно $НП-НП > НП-СП > СП-СП$, хотя правильный порядок, вероятно, мог бы дать ответ на такой вопрос.

Перейдем к рассмотрению молекул типа AB_6 , в которых центральный атом А имеет шесть электронных пар в валентном уровне, причем одна или более из них являются неподеленными. Те молекулы, которые известны в настоящее время, относятся к типам AB_6 с одной неподеленной парой и AB_4 с двумя неподеленными парами. Молекулами, относящимися к типам AB_6 и AB_4 с одной неподеленной парой, являются ClF_5 , BrF_5 , IF_5 и $XeOF_4$. Строение молекулы BrF_5 приведено на рис. 15.9. Строение остальных не было определено детально, но ИК-, ЯМР-спектры и спектры комбинационного рассеяния подтверждают, что они также обладают симметрией C_{4v} , причем атом кислорода в $XeOF_4$ расположен на оси симметрии четвертого порядка. Такой тип структуры можно обозначить как «ψ-октаэдрический». Структуры такого типа можно легко объяснить, полагая, что центральный атом использует ряд октаэдрических гибридных sp^3d^2 -орбиталей, на одной из которых находится неподеленная пара. Предполагают, что величина валентных углов

порядка $\sim 85^\circ$ может быть следствием того, что энергия НП-СП-отталкивания превосходит энергию СП-СП-отталкивания, как уже было отмечено выше. Помимо уже упомянутых четырех молекул, существуют некоторые соединения Sb^{III} , например SbF_5^{2-} , в которых атом сурьмы имеет ψ -октаэдрическое окружение (см. гл. 20).

Для молекул типа AB_4 с двенадцатилеكتروнным валентным уровнем атома А структурные данные известны для XeF_4 , ICl_4



Р и с. 15.9. Строение молекулы BrF_5 .

и BrF_4^- ; все они плоские, с равными длинами связей А—В и равными валентными углами (симметрия D_{4h}). Плоское строение можно объяснить sp^3d^2 -гибридизацией центрального атома с неподеленными парами, занимающими *транс*-положения в октаэдре. Поскольку несвязывающие электронные пары образуют более диффузное облако, чем связывающие пары, уместно предположить, что они должны занимать *транс*-, а не *цис*-положения для того, чтобы свести к минимуму отталкивание между электронными парами. Таким образом, эту структуру также можно назвать ψ -октаэдрической.

Наконец, вернемся к $(ICl_3)_2$, строение которого уже было приведено ранее. Его можно объяснить, предполагая, что каждый атом иода имеет двенадцатилеكتروнный валентный уровень (семь собственных, по одному от каждого из концевых атомов Cl и три от двух мостиковых атомов хлора) и неподеленные пары снова занимают *транс*-положения в октаэдре.

Критика. Несмотря на то что теория полной гибридизации коррелирует большой ряд структурных данных, как мы только что видели, она подверглась ряду критических замечаний. Выше уже было отмечено, что следует безоговорочно принять ряд допущений, а также качественное правило порядка разных типов отталкивания между электронными парами, которые, оставаясь пригодными в

простых случаях, все же оказываются не в состоянии дать единую точку зрения на структуры в более сложных случаях.

Были выдвинуты и другие, более определенные и существенные критические замечания. Первое приближение *не всегда* пригодно. Так, с его помощью не удастся объяснить строение молекул или ионов типа AB_6 , в которых А обладает четырнадцатилеكتروнным валентным уровнем. К молекулам или ионам такого типа принадлежат XeF_6 , IF_6^- и многочисленные гексагалогенные комплексы Se^{IV} , Tc^{IV} и Re^{IV} . Строение всех таких частиц должно быть основано на одной из форм полиэдра с семью вершинами, причем одна из них занята неподеленной парой. Таким полиэдром могла бы быть структура ψ -пентагональной бипирамиды, а именно пентагонально бипирамидальная структура H_7 . Хотя структуры XeF_6 и IF_6^- еще не установлены, известно, что во многих случаях комплексные соединения элементов VI группы с галогенами имеют в основном правильное октаэдрическое строение. В некоторых случаях по кристаллографическим данным октаэдрическая симметрия является строгой [2].

Теория полной гибридизации не дает какого-либо объяснения по поводу разных длин связей А—В в разных типах молекул AB_n , хотя эти различия и не являются несовместимыми с теорией. Вероятно, более важно то, что в некоторых случаях, в частности в ионе ICl_4^- , средняя длина связи [3] 2.50 Å значительно больше, чем можно было ожидать для обычной простой связи, т. е. ~ 2.32 Å, которая была установлена для молекулы ICl в газовой фазе.

Другая трудность заключается в том, что в теории полной гибридизации сильно преувеличена роль *d*-орбиталей. Так, спектры ядерного квадрупольного резонанса ионов ICl_2^- и ICl_4^- были интерпретированы в предположении, что связи I—Cl являются ионными в такой степени, которая, по-видимому, исключает любое значительное участие *d*-орбиталей [4].

15.5. Теория трехцентровых связей

Эта теория представляет собой приближенный метод МО и основана на двух принципах: 1) использование внешних *d*-орбиталей центральным атомом настолько незначительно, что ими можно вообще пренебречь, и 2) величины валентных углов группируются около значений 90° и 180° в молекулах AB_n , и это наводит на мысль, что орбитали взаимно перпендикулярны, т. е. используются *p*-орбитали.

Рассмотрим два типа химических связей. К первому типу относится обычная двухцентровая двухэлектронная связь ($2c-2e$), образованная перекрыванием *p*-орбитали центрального атома с

σ -орбиталью внешнего атома. Ко второму типу (и это является новой характерной особенностью этого приближения) относится линейная трехцентровая четырехэлектронная связь (3ц-4э), образованная p -орбиталью центрального атома и σ -орбиталями двух внешних атомов. Образование трехцентровых молекулярных орбиталей уже было описано (стр. 104) при рассмотрении мостиковых связей в

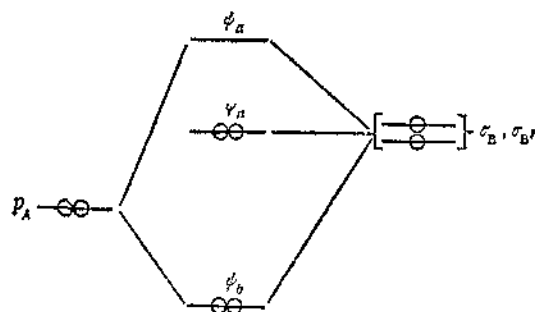
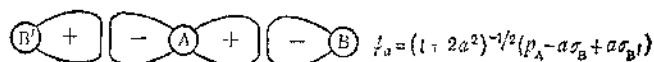
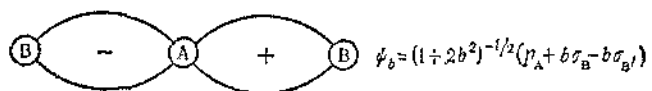


Рис. 15.10 Вверху показано, как образуются трехцентровые орбитали из p -орбиталей центрального атома А и σ -орбитали двух внешних атомов В. Внизу схематически представлен типичный случай взаимосвязи различных энергетических атомных и молекулярных уровней и показано, как они заселены

бороводородах (где связь относится к типу трехцентровой двухэлектронной), а также симметричной водородной связи в FHF^- (стр. 32), где, как полагают, возможна трехцентровая четырехэлектронная связь (3ц-4э). Указанные типы связи по существу не отличаются от описанных ранее, но все же здесь будут приведены как орбитали, так и диаграмма энергетических уровней (рис. 15.10).

Некоторые свойства (3ц-4э)-связи заслуживают особого внимания. Из четырех электронов, заселяющих МО, только два являются

связывающими. Следовательно, образующиеся связи А—В должны быть слабее и длиннее обычной (2ц-2э) А—В-связи. Во-вторых, поскольку электроны ψ_b поделены между p_A - и σ_B - и $\sigma_{B'}$ -орбиталями, тогда как электроны ψ_n -орбитали полностью находятся у атомов В, следует ожидать, что А—В-связи будут полярны и атомы В отрицательно заряжены. Этому способствует большая электроотрицательность атома В по сравнению с А, и для всех рассматриваемых соединений найдено, что центральный атом является наименее электроотрицательным в молекуле.

Применение. Очевидно, метод легко применим ко всем линейным молекулам XeF_2 и различным трехгалогенным анионам. Поимом несвязывающих электронов атомов В и электронов орбиталей ψ_b и ψ_n , имеются три пары электронов А. Их можно отнести к s - и двум p -орбиталям атома А.

Полагают, что Т-образная молекула содержит (3ц-4э)-связь в приблизительно линейной В—А—В-группе и (2ц-2э)-связь между А и третьим атомом В; остающиеся четыре электрона атома А занимают s - и p -орбиталь А. Для молекул типа AB_4 , приведенных в табл. 15.3, теория постулирует одну (3ц-4э)-связь и две (2ц-2э)-связи с неподеленной парой на s -орбитали.

Для молекул с шестью электронными парами теория снова приводит к удовлетворительным результатам. Полагают, что в частицах типа AB_6 имеются две (3ц-4э)-связи, а неподеленные пары занимают s - и p -орбитали, в то время как частицы типа AB_6 обладают двумя (3ц-4э) связями, одной (2ц-2э)-связью и неподеленной парой на s -орбитали.

Наконец, теория трехцентровой связи хорошо объясняет строение некоторых частиц типа AB_6 с семью электронными парами, поскольку в данном случае постулируются три (3ц-4э)-связи с неподеленной парой на s -орбитали. Поскольку последняя сферически симметрична, не приходится ожидать каких-либо искажений тетраэдра.

Критика. Наиболее серьезным замечанием является, пожалуй, большая ограниченность применения этого приближения. Вряд ли приемлемо представление, что соединения, в которых все электронные пары центрального атома являются связывающими, резко отличаются по электронному строению от соединений с неподеленными парами. Так, схему связей, предполагаемую для SF_6 , нельзя непосредственно перенести на PF_6 . В рамках теории трехцентровой связи также не находит своего естественного объяснения пентагональное бипирамидальное строение IF_7 .

Следует отметить также, что хотя теория трехцентровой связи дает качественно правильное объяснение различиям в длинах связи в Т-образных молекулах типа AB_3 и аналогичных молекулах типа AB_4 , она сомнительна, если соблюдается удовлетворительное соответствие в количественных характеристиках. Можно ожидать,

что длины связей будут отличаться на величину, большую чем 0,1 Å, если порядок предположенных связей отличается на фактор, равный 2.

Следует, однако, снова подчеркнуть, что теория трехцентровой связи является просто искусственно ограниченной теорией МО, в которой основной ряд орбиталей центрального атома лимитируется рассмотрением p -орбиталей. Более общее приближение, в котором должны учитываться s и d орбитали, можно было бы в значительной мере свести к схеме, близкой к приближению трехцентровой связи в тех случаях, в которых последнее пригодно, а также и тогда, когда оно не оправдывается. Более того, общее рассмотрение методом МО должно также включать основные идеи теории полной гибридизации, за исключением того что полная гибридизация не является необходимой. Так, в тех случаях, в которых теория полной гибридизации, по-видимому, терпит неудачу, более гибкая теория МО могла бы быть применима, так как она не придает исключительного значения использованию d -орбиталей. К сожалению, эту идеальную, общую, гибкую теорию МО еще только вводят в практику и испытывают. В настоящее время речь может идти только о более ограниченных и сравнительно менее гибких теориях, которые бы мы обсуждали.

КРАТНЫЕ СВЯЗИ

15.6. $d\pi$ — $p\pi$ -Связи

Как отмечалось выше, у атомов тяжелых непереходных элементов отсутствует тенденция использовать свои p -орбитали валентного уровня для образования π -связей. Тем не менее они в значительной мере используют d -орбитали своего валентного уровня для образования π -связей, особенно с кислородом, а также с азотом и фтором. Экспериментальным свидетельством наличия кратной связи служат главным образом высокие значения силовых постоянных валентных колебаний и укороченность связей по сравнению с ожидаемыми величинами для простых связей. Известны случаи, когда валентные углы у мостиковых атомов указывают на степень π -связывания. В данном кратком обсуждении будут рассмотрены только структурные проявления $d\pi$ — $p\pi$ -связывания.

Тетраэдрические молекулы. Вначале необходимо рассмотреть, какие возможности существуют (на основе перекрывания орбиталей) для образования $d\pi$ — $p\pi$ -связей. В тетраэдрических частицах типа AB_4 , подобных SiF_4 или PO_4^{3-} каждый атом В имеет две заполненные $p\pi$ -орбитали, перпендикулярные оси связи А—В и

друг другу. Следует предположить, что центральный атом А образует σ -связи за счет своих s - и p -орбиталей. Детальное рассмотрение способности d орбиталей А к перекрыванию с $p\pi$ -орбиталями атомов В свидетельствует, что все они способны к этому, но две из них, а именно d_{xy} и d_{xz-yz} , особенно хорошо подходят для такого перекрывания [5]. Следует ожидать, что каждая из этих двух орбиталей будет приблизительно в $\sqrt{3}$ раз больше перекрываться с $p\pi$ -орбиталями четырех атомов В по сравнению с каждой из других трех d -орбиталей. На рис. 15.11 схематично представлены основные возможности $d\pi$ — $p\pi$ -перекрывания.

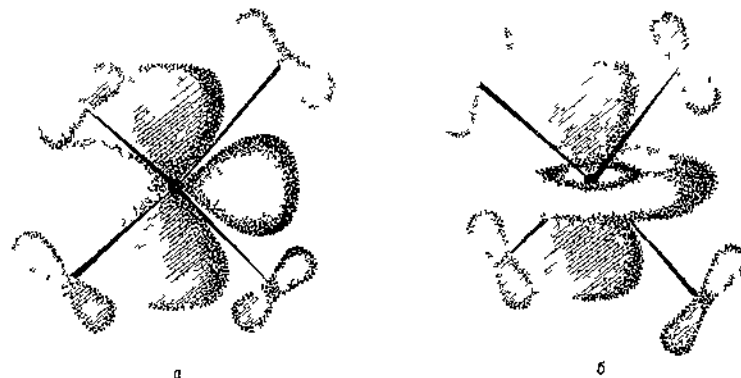


Рис. 15.11. Квазипространственное рассмотрение перекрывания $p\pi$ -орбиталей атомов В в тетраэдрических молекулах AB_4 с d_{xy} (а) и d_{xz-yz} орбиталями (б) атома А (заимствовано из работы [5]).

Данные по длинам связей в ряду ионов SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- свидетельствуют, что такая $p\pi$ — $d\pi$ -связь действительно существует. Как указано в табл. 15.4, все связи X—О короче по сравнению с величинами, ожидаемыми для простых связей и, кроме того, степень укорачивания параллельна вычисленным величинам $d\pi$ — $p\pi$ -перекрывания.

Аналогично в SiF_4 , даже после того как были сделаны надлежащие допущения для учета влияния ионно-ковалентного резонанса на увеличение прочности и, следовательно, на укорачивание Si—F-связей, они, по-видимому, приблизительно на 0,13 Å короче, чем ожидаемая длина простой связи, и поэтому полагают, что присутствует также π -связь.

Другие молекулы. В менее симметричных молекулах подробный анализ возможности образования π -связей более затруднителен вследствие того, что d -орбитали центрального атома в различной степени могут взаимодействовать с разными типами внешних

Таблица 15.4

Длины связей и величины $d\pi-r\pi$ перекрывания в ионах XO_4^{n-}

Ион	Наблюдаемые длины связей $\text{X}-\text{O}^a$, А	Оц. внешние длины связей $\text{X}-\text{O}$ для прост. связей	Угол XOX^a	$d\pi-r\pi$ - перекрывание b
SiO_4^{4-}	1,63	1,76	0,13	0,33
PO_4^{3-}	1,54	1,71	0,17	0,46
SO_4^{2-}	1,49	1,69	0,20	0,52
ClO_4^-	1,46	1,68	0,22	0,57

^a Из [5].^b Из Jaffe H. H. J. Phys. Chem. 58 183 (1954)

атомов. Тем не менее, используя идею обратной зависимости между порядком связи и длиной связи, можно найти приблизительную относительную степень π -связи в разных соединениях, содержащих SiO_4 , PO_4 , SO_4 и ClO_4 группы, а также в более ограниченной степени и в других случаях. В настоящее время для связей $\text{P}-\text{O}$ и $\text{S}-\text{O}$ имеются многочисленные данные. Длина связи для разных типов $\text{P}-\text{O}$ -связи изменяется от $\sim 1,68$ до $\sim 1,40$ А, и было предположено, что последняя величина приблизительно соответствует наименьшему наблюдаемому межатомному расстоянию для любых SO_4 , PO_4 , SN - или PN -связей, что приближенно отвечает двойной связи, т. е. π -связи с порядком примерно 1.

Однако, возможно, этого недостаточно, так как в SF_3N [где $\text{S}-\text{N}$ -связь должна быть ближе к тройной, нежели к двойной связи (см. стр. 390)] длина связи равна 1,42 А. $d\pi-r\pi$ -Связь часто оказывает влияние на конфигурацию молекулы, хотя в некоторых случаях нельзя не учитывать влияния электростатических сил. Хорошо известный пример плоской Si_3N -группировки в $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ подробно рассмотрен на стр. 159. Валентный угол у атома кислорода в разных XOX -мостиковых системах также указывает на изменяющуюся степень π -связи $\text{X}-\text{O}$. Так, если величина этого угла относительно мала ($\sim 120^\circ$), только одна пара электронов атома кислорода ориентирована так, что образуется π -связь с d -орбиталями атомов X , в то время как в предельном случае (угол $\text{XOX}=180^\circ$) возможно образование двух π -связей. Следовательно, увеличение угла XOX можно считать приближенной мерой увеличения степени π -связывания в группе XO . Если это справедливо, то должна существовать корреляция между увеличением угла и уменьшением длины

связи. Отсутствие корреляции свидетельствовало бы о том, что некоторые факторы, отличные от $d\pi-r\pi$ -связи, определяют величину валентных углов. В известной степени такие корреляции были найдены [5], но все же положение остается в некоторой мере неопределенным ввиду отсутствия достаточного числа структурных данных высокой точности.

15.7. Использование внешних d -орбиталей

В большей части предыдущего обсуждения вопрос о пригодности для образования связей nd -орбиталями центрального атома наряду с ns - и np -орбиталями занимал основное положение. Однако попытки непосредственно решить этот вопрос не были удачными. Предполагалось, что внешние d -орбитали не в состоянии внести сколько-нибудь значительный вклад в связывание, так как их энергии слишком высоки и поэтому они слишком велики и диффузны, чтобы в достаточной степени перекрываться с валентными орбиталями других меньших атомов. Несомненно, если использовать волновые функции d -орбиталей слейтеровского типа для свободных атомов, которые соответствуют экспериментально наблюдаемым энергиям, такое положение весьма вероятно.

Тем не менее было показано [6], что если окружающие атомы (например, атомы F в SiF_6) сильно электроотрицательны, они будут оттягивать от центрального атома достаточный заряд, чтобы вызвать значительное увеличение эффективного заряда ядра для d -орбиталей, а это приведет к сжатию радиальной волновой функции для d -электронов. Позднее стало известно [7], что расчет по Хартри-Фоку (стр. 46, ч. 1) одного термина $(^7F) 3s3p^33d^2$ -конфигурации серы показал, что волновая функция для $3d$ -электронов, по-видимому, значительно более компактна (средний радиус $\sim 1,9$ А), нежели орбиталь слейтеровского типа (средний радиус $\sim 3,4$ А). Это должно означать, что участие d -орбиталей может быть более благоприятным, чем предполагалось, даже без эффекта орбитального сжатия, вызванного электроотрицательными атомами окружения.

Очевидно, решение проблемы участия d -орбиталей требует дальнейшей работы, особенно расчета орбиталей по Хартри-Фоку для ряда атомов с использованием данных для более чем одного термина конфигурации. Также следует ожидать, что компактность d -орбиталей будет сильно зависеть от атомного номера и формальной степени окисления атома.

Литература

- Coulson C. A., J. Chem. Soc., 1964, 1442
Детальное обсуждение связи во фторидах ксенона и в родственных ему соединениях.
- Gillespie R. J., J. Am. Chem. Soc., 82, 5978 (1960).
Гидриды и галогениды V и VI групп
- Gillespie R. J., Can. J. Chem., 39, 318 (1961).
Длины и углы связей в октаэдрических и тригональных бипирамидалных соединениях непереходных металлов.
- Gillespie R. J., Nyholm R. S., Progr. Stereochem., 2, 261 (1958).
Общий обзор по стереохимии неорганических соединений непереходных, а также переходных элементов.
- Gillespie R. J., Quart. Rev., 7, 339 (1957).
Обзор по стереохимии неорганических соединений непереходных и переходных элементов.
- Malm J. G., Selig H., Jortner J., Rice S. A., Chem. Rev., 65, 199 (1965).
В этом обзоре по химии ксенона приведено большое и полезное обсуждение характера связи, которое относится ко всем соединениям типа AB_n .
- Nyholm R. S., Progr. Stereochem., 1, 322 (1954).
Общий обзор по стереохимии неорганических соединений непереходных, а также и переходных элементов.
- Rundle R. E., Records Chem. Progr., 23(4), 195 (1962).
Обзор по теории трехцентровых связей с полезными выводами.
- Seacey A. W., J. Chem. Phys., 31, 1 (1959).
Обзор по стереохимическим эффектам неподеленных пар электронов.
- Walsh A. D., Progr. Stereochem., 1, 1 (1954).
Краткое обсуждение экспериментальных методов и таблицы данных для малых молекул.
- Wiebenga E. H., Havinga E. E., Boswijk K. H., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 133 (1961).
Руководство по структурным данным для межгалогенных соединений с кратким обсуждением природы связи.

1. Flygare W. H., Science, 140, 1179 (1963).
2. Nakamura D., Ito K., Kubo M., J. Am. Chem. Soc., 84, 163 (1962).
3. Elmer R. J., de Boer J. L., Vos A., Acta Cryst., 16, 243 (1963).
4. Cornwell C. D., Yamasaki R. S., J. Chem. Phys., 27, 1060 (1957).
5. Cruickshank D. W. J., J. Chem. Soc., 1961, 5486.
6. Craig D. P., Magnussen E. A., Discussions Faraday Soc., № 26, 116 (1958).
7. Cruickshank D. W. J., Webster B. C., Mayers D. F., J. Chem. Phys., 40, 3733 (1964).

16

I ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ:
Na, K, Rb, Cs

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

16.1. Введение

Химические свойства первого члена I группы (щелочных) элементов хотя уже были описаны ранее (гл. 8); во многом он является прототипом других членов I группы, хотя и имеет характерные особенности, обусловленные небольшой величиной атомного и ионного радиусов. Из всех элементов Na, K, Rb и Cs имеют простейшие химические свойства, так как их атомы обладают единственным электроном сверх конфигурации инертных газов. Электронные конфигурации, потенциалы ионизации и окислительно-восстановительные потенциалы приведены в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Некоторые свойства атомов и ионов I группы

Элемент	Порядковый номер	Электронная конфигурация	Потенциал ионизации, эВ		E° для $M^+ + e^- \rightleftharpoons M$ (Вольта)
			первый	второй	
Li	3	[He] 2s	5,390	75,62	-3,02
Na	11	[Ne] 3s	5,138	47,29	-2,71
K	19	[Ar] 4s	4,339	31,81	-2,92
Rb	37	[Kr] 5s	4,176	27,36	-2,99
Cs	55	[Xe] 6s	3,893	23,4	-3,02
Fr	87	[Rn] 7s	?	?	?

Низкий потенциал ионизации внешнего электрона и тот факт, что образующийся M^+ -ион имеет конфигурацию атома инертного газа и является, таким образом, сферическим и слабо поляризуемым, влияют на химические свойства этих элементов, особенно на свойства их M^+ -ионов. Другие состояния окисления для этих элементов

неизвестны; исходя из величин потенциалов вторичной ионизации трудно предположить их существование.

Несмотря на то что эти элементы образуют преимущественно ионные соединения, в некоторых случаях они проявляют тенденцию к образованию ковалентных связей. Так, в газообразных двухатомных молекулах Na_2 , Cs_2 и т. д. имеется ковалентная связь, кроме того, связь с кислородом, азотом и углеродом в разных внутрикомплексных и метатлорганических соединениях имеет, без сомнения, стабильный ковалентный характер. Тенденция к образованию ковалентных связей, как и следовало ожидать из отношения заряд/радиус, ярче всего выражена у лития и гораздо слабее у цезия.

Элемент франций образуется при естественном радиоактивном распаде и в соответствующих искусственных ядерных реакциях. Все его изотопы радиоактивны с малым периодом полураспада. Изучение реакций осаждения, растворения и ионного обмена показало, что ион франция ведет себя в соответствии с занимаемым положением в группе.

Необходимо отметить также, что изотоп ^{40}K (β^- , K , $16,1 \cdot 10^8$ лет, 0,0119%) встречается в природе. Радиоактивность этого изотопа используют для определения возраста калийсодержащих минералов. Повышенное содержание ^{40}Ar в земной атмосфере обуславливается его образованием при K -захвате ^{40}K . Рубидий также радиоактивен благодаря содержанию изотопа ^{87}Rb (β^- , $6 \cdot 10^{10}$ лет, 27,2%).

По сравнению со всеми группами периодической системы в свойствах элементов I группы, включая литий, наиболее ясно с небольшими отклонениями проявляется влияние увеличения размера и массы атома на химические и физические свойства элементов. Так, при переходе от верхнего члена группы к нижнему последовательно уменьшаются:

- а) точки плавления и теплоты сублимации металлов;
- б) энергии образования решеток всех солей, за исключением солей с очень небольшими анионами (вследствие нерегулярности отношения заряд/радиус);
- в) эффективные радиусы гидратированных ионов и энергии гидратации (см табл. 16.2),
- г) легкость термического разложения нитратов и карбонатов;
- д) прочность ковалентных связей в молекулах M_2 ;
- е) теплоты образования фторидов, гидридов, оксидов и карбидов (вследствие высокой энергии решетки с небольшими катионами).

Легко можно обнаружить и другие закономерности.

Элементы медь, серебро и золото (называемые благородными) иногда рассматривают вместе с группой натрия. Единственная причина этого в том, что атом каждого из этих элементов имеет только один s -электрон вне заполненного уровня. В этом случае, однако,

Таблица 16.2

Данные по гидратации ионов элементов I группы в водных растворах

	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+
Кристаллографический радиус ^a , Å	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
Радиус гидратированного иона (приблизительные значения), Å	3,40	2,76	2,32	2,28	2,28
Приблизительные значения гидратных чисел ^b	25,3	16,6	10,5	—	9,9
Энергия гидратации, ккал и Дж	124,4	97,0	77,0	71,9	61,1
Подвижность ионов, (при бесконечном разбавлении 10^{-4})	33	43,5	64,6	67,5	68

^a Для координационного числа 6

^b Установлено при определении чисел переноса

заполненный уровень является d -подуровнем предпоследнего уровня, и хотя эти элементы могут находиться в степени окисления +I, сходство их общих химических свойств с элементами группы натрия очень слабое. Их лучше рассматривать вместе с переходными элементами, с которыми они имеют много общих химических свойств, таких, например, как комплексообразование, проявление переменной валентности и т. д.

Уместно заметить, что некоторые другие ионы имеют химические свойства, близкие свойствам ионов элементов I группы.

1. Наиболее важным из них является ион аммония NH_4^+ , RNH_3^+ , ..., R_4N^+ . Ионный радиус NH_4^+ -иона (1,43 Å) близок к ионному радиусу K^+ , и его соли по растворимости и кристаллическим структурам весьма похожи на соли калия.

2. В степени окисления +I таллий в виде Tl^+ ведет себя в определенном отношении подобно иону щелочных металлов (в остальном он больше похож на Ag^+). Его ионный радиус (1,51 Å) сравним с радиусом Rb^+ , хотя Tl^+ более поляризуем. Таким образом, гидроксид таллия растворим в воде, является сильным основанием, которое реагирует с двуокисью углерода воздуха с образованием карбоната. Сульфат и некоторые другие соли таллия изоморфны солям щелочных металлов.

3. Ряд других типов одноположительных, в основном сферических катионов часто ведут себя подобно ионам щелочных металлов соответствующего радиуса. Так, очень устойчивый ди(π -циклопентадиенил)кобальт(III)-ион и его аналоги с сэндвичевой структурой реагируют подобно Cs^+ и $[\pi-(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]\text{OH}$ является сильным основанием, которое реагирует с двуокисью углерода воздуха с образованием нерастворимой соли с большими катионами.

ЭЛЕМЕНТЫ

16.2. Выделение и свойства

Металлы получают электролизом расплавленных солей или смеси солей. Так как атом металла имеет только один валентный электрон, энергия образования плотной упаковки решетки металла относительно мала, вследствие этого металлы очень мягкие и имеют низкие точки плавления (Na 97,5°; K 63,7°; Rb 38,5; Cs 28,5°). Известны жидкие сплавы щелочных металлов, наиболее важный из них сплав K-Na . Эвтектическая смесь этой системы содержит 77,2% K и плавится при $-12,3^\circ$. Этот сплав, существующий в жидком состоянии в широком интервале температур и имеющий высокую удельную теплоемкость, используют в ядерных реакторах в качестве теплоносителя.

Изучением спектров паров металлов I группы при температуре их кипения установлено наличие $\sim 1\%$ двухатомных молекул, энергия диссоциации которых уменьшается с увеличением порядкового номера (Li_2 25,8; Na_2 17,5; K_2 11,9; Rb_2 11,3; Cs_2 10,4 ккал/моль при 0° K). Существование этих молекул однозначно подтверждает наличие ковалентных связей у щелочных металлов.

Все щелочные металлы высокоэлектроположительны и в свободном виде непосредственно реагируют с большинством других элементов. Реакционная способность по отношению к воздуху и воде возрастает при переходе от верхних членов группы к нижним; натрий энергично реагирует с водой, но выделяющийся водород обычно не воспламеняется, тяжелые металлы реагируют с водой со взрывом. На воздухе Na и K тускнеют, другие металлы также следует хранить в атмосфере инертного газа, как и сплав K-Na ; Li , Na , K и Rb внешне похожи на серебро, Cs имеет золотисто-желтый цвет.

Металлы энергично с выделением теплоты растворяются в ртути с образованием амальгам. Амальгама натрия (обозначаемая Na/Hg) жидкая при небольшом содержании натрия и твердая при высоком его содержании. Ее часто используют в качестве сильного восстановителя.

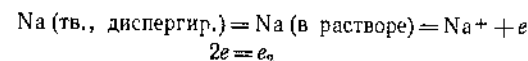
Расплавленный металлический натрий можно распылить на различные твердые вещества, например на карбонат натрия, кизельгур и т. д. Кроме того, при температуре чуть выше точки плавления при энергичном перемешивании натрий можно смешать с разными жидкими углеводородами. Суспензии последнего типа пригодны для препаративных работ; их можно переливать на воздухе, с водой они реагируют медленно с шипением. Их часто используют для синтеза и в тех реакциях, когда натрий, взятый в виде куска, реагирует либо со взрывом, либо слишком медленно. Кроме того, при пропускании водорода они могут быть превращены в суспензию

гидрида натрия, которую также удобно использовать в качестве полупродукта для получения других гидридов, например NaBH_4 , в качестве восстановителя и т. д.

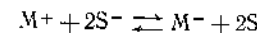
16.3. Растворы в жидком аммиаке, аммиаке и эфирах

Металлы I группы и в меньшей степени Ca , Sr , Ba , а также несколько других электроположительных металлов растворимы в жидком аммиаке и в некоторых аммиах с образованием растворов, которые в разбавленном состоянии окрашены в голубой цвет и обладают значительной электропроводностью. Определенные числа переноса показало, что главными переносчиками тока являются сольватированные электроны, освободившиеся от атомов металла и занявшие полости в жидкости. При более высокой концентрации щелочного металла раствор приобретает медно-красный цвет и металлический блеск. Различные физические свойства, такие, как исключительно высокая электропроводность, указывают на сходство этих растворов с жидкими металлами.

В разбавленных растворах аммиака металл полностью диссоциирует на ион металла и «аммонированный» электрон. Изучение ЭПР-спектров подтвердило наличие «свободных» электронов, однако уменьшение парамагнетизма с увеличением концентрации раствора наводит на мысль, что аммонированные электроны могут образовывать диамагнитные соединения, содержащие пару электронов. Хотя в растворе могут существовать и другие равновесия, приведенные выше данные можно использовать для написания следующих соотношений:



Связан ли электрон с молекулой аммиака или с сольватированным ионом металла — вопрос пока еще спорный [1]. Можно предположить, что, кроме сольватированного катиона, в разбавленных растворах существуют отрицательные ионы, стабилизированные сольватацией [2]. Они могут участвовать в окислительно-восстановительных равновесиях, включающих растворитель S , где S^- — сольватированный электрон:



Кроме того, в равновесии могут участвовать ионные ассоциаты

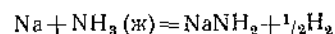


Эти и подобные предположения хорошо согласуются с расчетными и экспериментальными величинами давления пара, электропроводности и спектральными данными. Независимо от того, какие

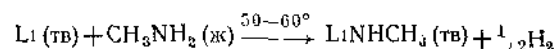
ионы присутствуют, ассоциация электрона или электронов с молекулами аммиака может во всяком случае объяснить необычно низкую плотность растворов, значительно меньше плотности жидкого аммиака.

Известны чрезвычайно устойчивые растворы K, Rb и Cs в различных эфирах, особенно в тетрагидрофуране, диметилловом эфире этиленгликоля и других полиэфирах. Общие свойства этих растворов близки свойствам растворов щелочных металлов в аммиаке и аминах, однако концентрация щелочного металла в насыщенном растворе эфира составляет только $\sim 10^{-4}$ г-атом/л.

Растворы щелочных металлов в аммиаке и аминах широко используют в препаративных целях как в неорганической, так и в органической химии. Так, раствор лития в метиламине, очень селективный восстановитель, наряду с раствором лития в этилендиамина способен восстанавливать ароматические кольца до циклических моноолефинов. Раствор натрия в жидком аммиаке, вероятно, один из наиболее часто применяемых реактивов для препаративных целей. Этот раствор сравнительно устойчив, но на свету может протекать реакция взаимодействия натрия с аммиаком, катализируемая солями переходных металлов



Удобным способом получения амида натрия является взаимодействие металлического натрия с жидким аммиаком в присутствии следов хлорида трехвалентного железа. Аналогично реагируют амины



Физические и химические свойства растворителей, способных к образованию таких растворов, изучены пока еще недостаточно подробно. Важное значение имеет диэлектрическая проницаемость растворителя (так же как и для растворов ионных соединений), в частности, для уменьшения сил притяжения между противоположно заряженными частицами, в данном случае M^+ -ионами и электронами. Более того, если молекулы растворителя, непосредственно окружающие частицы, энергично взаимодействуют с ними, энергия системы понижается. Детали природы взаимодействия электронов с молекулами растворителя не ясны, но вполне очевидно, что ионы металла сольватируются так же, как и при растворении соли этого металла в данном растворителе. Поэтому уместно рассмотреть ион $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$, который образуется при обработке NaI жидким аммиаком. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]\text{I}$ — термически достаточно устойчивая жидкость. Она замерзает при 3° ; при 25° равновесное давление NH_3 составляет 420 мм рт. ст. Следовательно, ее необходимо хранить в атмосфере аммиака по меньшей мере при этом давлении и 25° . Из анализа ИК-

спектров и спектров комбинационного рассеяния следует, что $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$ -ион является тетраэдром со связями Na—N примерно такой же прочности, как связь Zn—N в $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или связь Pb—C в $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Однако низкие частоты колебаний и изгиба подтверждают, что связывание Na—N осуществляется главным образом за счет ионно-дипольных сил. Таким образом, можно предположить, что Na^+ и ионы других металлов в жидком аммиаке, аминах и эфирах сильно сольватированы. Хорошо известная эффективность тетрагидрофурана, диметилловых эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля (glyme и diglyme соответственно) в качестве среды для осуществления реакций с участием натрия, возможно, обусловлена отчасти малой растворимостью металла, но, без сомнения, наиболее важным фактором в этом случае является сольватация молекулами эфиров. Действительно, можно привести примеры различных эфиратов, выделенных в твердом состоянии, например $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{Ta}(\text{CO})_6]$ и $[\text{K}(\text{diglyme})_3][\text{Mo}(\text{CO})_6]$.

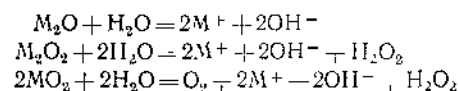
СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ I ГРУППЫ

Металлы I группы реагируют со многими неметаллами, образуя одно или несколько бинарных соединений. Кроме того, они образуют ряд сплавов и соединений с другими металлами, такими, как Rb и Sn. Многие из этих соединений приведены вместе с описанием соответствующего элемента, хотя некоторые классы соединений будут рассмотрены в этой главе.

16.4. Окислы

Натрий быстро тускнеет на сухом воздухе, более тяжелые металлы еще легче реагируют с воздухом с образованием окислов. При сгорании при атмосферном давлении литий образует только окись Li_2O ; натрий дает перекись натрия Na_2O_2 ; калий, рубидий и цезий образуют надперекиси MO_2 . Na_2O_2 при повышении давления и температуры может дальше реагировать с кислородом, образуя NaO_3 . Надперекиси и перекиси тяжелых металлов можно также приготовить при пропускании стехиометрического количества кислорода в аммиачный раствор соответствующего металла. Известны также озониды MO_3 . Структура ионов O_2^{2-} , O_2^- и O_3^- и их солей со щелочными металлами были уже обсуждены (гл. 13). Заслуживает внимания факт повышения устойчивости надперекисей и перекисей с увеличением размера иона щелочного металла, это является типичным примером стабилизации большого аниона большим катионом как эффект энергии решетки.

Вследствие высокого электроположительного характера щелочных металлов различные их окислы (а также сульфиды и другие подобные соединения) легко гидролизуются в соответствии со следующими уравнениями:



Оксид Cs_2O имеет антиструктуру CdCl_2 и является единственной окисью, имеющей решетку такого типа. Аномально большие расстояния $\text{Cs}—\text{Cs}$ и короткие $\text{Cs}—\text{O}$ обуславливают значительную поляризацию Cs^+ -иона.

Гидроксиды MOH — твердые белые кристаллические вещества, растворимые в воде и в спиртах. Они возгоняются без разложения при $350—400^\circ$, пары их состоят главным образом из димеров $(\text{MOH})_2$. Кристаллы KOH при обычной температуре относятся к моноклинной системе. В решетке каждый K^+ окружен искаженным октаэдром из атомов кислорода, а OH^- -группы образуют зигзагообразные цепи с водородными связями ($\text{O}—\text{H} \cdots \text{O}—\text{H}$, $3,35 \text{ \AA}$). Разрыв этих связей приводит к образованию высокотемпературной кубической модификации.

16.5. Ионные соли

Соли оснований MOH известны фактически для всех кислот. Большею частью они представляют собой бесцветные кристаллические ионные в твердом состоянии вещества. За исключением особых случаев окраска солей обусловлена окраской аниона. Цвет ионов металла обусловлен поглощением квантов света соответствующей энергии при переходе электронов на более высокие уровни; для щелочных металлов с их очень устойчивой конфигурацией инертных газов энергия, необходимая для возбуждения электронов до наиболее доступной свободной орбитали, может быть сообщена только квантами далекой ультрафиолетовой области спектра (переход $5p^6 \rightarrow 5p^5 6s$ для Cs^+ наблюдается при 1000 \AA). Иногда, однако, встречаются окрашенные кристаллы таких соединений, как NaCl . Это объясняют наличием дырок и свободных электронов, вызывающих образование окрашенных центров в решетке. Такие же хромофорные нарушения могут возникнуть при облучении кристалла рентгеновскими лучами или γ -лучами. Цвет появляется вследствие перехода электронов с одних энергетических уровней на другие, т. е. в дырки, которые их захватывают. В принципе это поведение электронов похоже на то, что происходит в растворе жидкого аммиака, но так как энергии уровней разные, то и окраски получаются переменными и раз-

ными. Подобный эффект вызывает и небольшой избыток атомов металла, так как эти атомы образуют M^+ -ионы и электроны, занимающие дырки, в которых должны были бы быть анионы при совершенном кристалле.

Структура и устойчивость ионных солей определяются главным образом энергией решетки и отношением заряд/радиус, что уже обсуждалось в гл. 2. Таким образом, большой Cs^+ -ион может удерживать восемь соседних ионов Cl^- и его решетка отличается от решетки NaCl , так как маленький катион Na^+ окружают только шесть ионов Cl^- .

Соли характеризуются обычно высокими точками плавления, электрической проводимостью расплавов и легкой растворимостью в воде. Известно несколько солей, обладающих незначительной растворимостью в воде, и поэтому можно указать несколько важных реакций осаждения катионов I группы. Такие соли, как правило, образованные большим анионом и большим катионом I группы, нерастворимы. Так, натрий образует несколько нерастворимых солей; смешанный уранилацетат натрия и цинка, а также натрия и магния (например, $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) осаждается почти количественно при строго контролируемых условиях из разбавленного раствора уксусной кислоты, и его используют для анализа. Перхлораты и гексахлороплатинаты K, Rb и Cs до некоторой степени растворимы в воде и совершенно нерастворимы в 90% -ном растворе этанола. Эти тяжелые ионы можно также осадить ионом гексанитрокобальтата(III) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ и другими большими анионами. $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, который хорошо растворим в воде, используют обычно в качестве реагента для осаждения тетрафенилборатов K, Rb и Cs из нейтральных или слабокислых растворов, а также можно применять для количественного гравиметрического определения этих ионов.

Несмотря на то что нитраты щелочных металлов разрушаются при нагревании до нитритов, их можно перегонять в вакууме из расплавов при $350—500^\circ$ (см. стр. 186).

Соли элементов I группы в кристаллическом состоянии редко бывают гидратированы, только в том случае, если они образованы небольшим анионом, таким, как хлор, так как энергия гидратации ионов недостаточна для компенсации энергии, необходимой для расширения решетки.

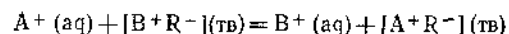
Большой размер ионов Cs^+ и Rb^+ часто позволяет им образовывать ионные соли с сравнительно неустойчивыми анионами, такими, как анионы полигалогенидов (стр. 446) и уже упоминавшиеся надперекисные анионы.

Кроме сольватов — очень сложных комплексов ионов щелочных металлов, — возможен ряд внутрикомплексных соединений с кислородсодержащими лигандами (такими, как салицилальдегид и

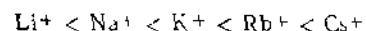
бензоилацетон), растворимых в органических растворителях. Так же как в сольватах, связь в этих соединениях по существу электростатическая. Даже Rb^+ и Cs^+ образуют комплексы с некоторыми лигандами, и эти ионы можно экстрагировать из водных растворов некоторыми замещенными фенолами [3], такими, как 4-втор-бутил-2-(α -метилбензил)фенол. Полагают, что ион Cs^+ сольватирован димером фенола с водородной связью.

Ионы M^+ в растворе. Ионы металлов I группы в растворах гидратированы в неопределенной степени. Рентгеновские спектры рассеяния показывают, что K^+ удерживает четыре молекулы воды в первичной гидратной оболочке. Так как Na^+ образует очень устойчивый $[Na(NH_3)_4]^+$ -ион в жидком аммиаке, очевидно, и в водных растворах первичная гидратная оболочка содержит четыре молекулы воды. Ничего определенного неизвестно об ионах Rb^+ и Cs^+ . Вполне возможно, что оба они, и особенно Cs^+ , могут удерживать шесть молекул воды в первичной гидратной оболочке. Однако, поскольку электростатические силы действуют и за пределами этой оболочки, добавочные молекулы воды будут присоединяться в виде неопределенных слоев с уменьшающейся прочностью. Очевидно, большой катион менее способен притягивать добавочные молекулы воды, так что, хотя кристаллографические радиусы в группе сверху вниз увеличиваются, радиусы гидратированных ионов, как видно из табл. 16.2, уменьшаются. Энергия гидратации при этом также уменьшается (стр. 60, ч. I). Уменьшение размера гидратированного иона проявляется во многом: увеличивается подвижность ионов в электролите, а также прочность связи иона с ионообменной смолой.

На катионите два катиона конкурируют за право быть захваченными анионами смолы в соответствии со следующим уравнением:



где R^- — матрица катионита, A^+ и B^+ — катионы. Это равновесие было изучено весьма тщательно, и установлена закономерность сорбируемости катионов щелочных металлов

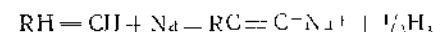
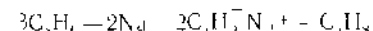


(в некоторых случаях, однако, наблюдаются отклонения от этой закономерности). Эту закономерность можно объяснить, предположив, что силы связывания являются в основном электростатическими и что при обычных условиях на набухшей смоле ионы гидратированы так же, как и вне ее. Поэтому гидратированный ион с наименьшим радиусом (ион, имеющий наибольший «голый» радиус) имеет возможность наиболее тесно приблизиться к отрицательно заряженной матрице смолы, и поэтому он в соответствии с законом Кулона удерживается более прочно.

Причины отклонений от этой простой модели, так же как селективная проницаемость для некоторых ионов сквозь полупроницаемые перегородки, являются недостаточно изученными; другие факторы, кроме размера иона, являются также несомненно важными.

16.6. Металлорганические соединения

Из металлорганических соединений элементов I группы наибольший интерес вызывают соединения лития, в меньшей степени соединения натрия и калия. Все они являются поппыми и в заметных количествах в углеводородах не растворяются, все эти соединения чрезвычайно реакционноспособны, неустойчивы при хранении на воздухе и легко гидролизуются. Хотя алкил- и частично арилпроизводные натрия можно использовать в качестве промежуточных продуктов в момент образования, их редко удается выделить. Наиболее важными являются соединения, образованные кислыми углеводородами, такими, как цикlopentadiен, инден, ацетилен и др. Их можно получить при взаимодействии углеводородов с раствором натрия в жидком аммиаке или, более обычным способом, при взаимодействии с натрием, диспергированным в тетрагидрофуране, диметилловых эфирах этиленгликоля и диэтиленгликоля, или в диметилформамиде



Многие ненасыщенные, некоторые циклические или клеткоподобные насыщенные [4] углеводороды при обработке раствором натрия или калия в тетрагидрофуране при низкой температуре образуют ярко окрашенные анионы. Так, бензол образует желтый $C_6H_5^-$ -ион, который может быть обнаружен спектроскопически или методом ЭПР. Циклопропан образует $C_3H_5^-$ -ион. Анионы такого типа получаются, если отрицательный заряд может быть делокализован. Другие ароматические соединения, такие, как кетоны, окись трифенилфосфина, трифениларсин и азобензол, также образуют анионы.

Литература

- Advances in Chemistry Series № 19, Handling and Uses of Alkali Metals, American Chemical Society, Washington, D. C., 1957
Восстановление, получение и производство металлических Li, Na и K, их гидридов и окислов.
De Boer E., Adv. Organometal. Chem., 2, 115 (1965).
Электронная структура продуктов присоединения щелочных металлов и ароматических углеводородов.

- Gatti, Tashima M., Alkali Metal Dispersions, Van Nostrand, Princeton — London, 1962.
Обширный обзор препаративных методов.
- Jackson C. B., ed., Liquid Metals Handbook, 3rd ed (Sodium NaK Supp.), Atomic Energy Commission and Bureau of Ships, Dept. of Navy, Washington, D. C., 1955.
- Jolly W., Progr. Inorg. Chem., 1, 235 (1959).
Природа растворов щелочных металлов в жидком аммиаке.
- Juzar R., Angew. Chem. (Internat.), 3, 471 (1964).
Обзор амидов щелочных и щелочноземельных металлов.
- Kauffman D. W., Sodium Chloride (American Chemical Society Monograph, № 145), Reinhold, New York, 1960.
Энциклопедический обзор солей.
- LePoutre G., Sienko M. J., eds., Solutions Métal-Ammoniac, Benjamin, New York, 1964.
Обзор английских статей и дискуссий.
- Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. II, Supplement 2; Li, Na (1961); Supplement 3, K, Rb, Cs, Fr (1963). Longmans Green, London.
- Perelman F. M., Rubidium and Caesium, Pergamon Press, London, 1965.
Обширный список литературы.
- Schlosser M., Angew. Chem. (Internat.) 3, 287, 362 (1964).
Обширный обзор органических соединений натрия и калия.
- Stern K. H., Amis E. S. Chem. Rev., 39, 1 (1959).
Ионный размер, очерчивающий обзор радиусов в кристаллах и растворах.
- Sutton M. C. R., Quart. Rev., 13, 99 (1959).
Природа растворов щелочных металлов в жидком аммиаке.
- Sutton M. C. R., Doyle W. T., Quart. Rev., 14, 62 (1960).
Центры окрашивания в галогенидах щелочных металлов.
1. Arnold E., Patterson A., Jr., J. Chem. Phys., 41, 3089, 3098 (1964).
 2. Golden S., Guttman C., Tuttle T. R., Jr., J. Am. Chem. Soc., 87, 135 (1965).
 3. Ross W. J., White J. C., Anal. Chem., 36, 1998 (1964); Egan B. Z., Zingaro R. A., Benjamin B. M., Inorg. Chem., 4, 1055 (1965).
 4. Bowers K. W., Nofi G., Jr., Greene F. D., J. Am. Chem. Soc., 85, 3707 (1963).

17

II ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ:
Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

17.1. Введение

Как уже было отмечено выше (гл. 9), первый член II группы элементов, бериллий, имеет совершенно особые химические свойства. В отличие от других членов группы, для которых характерны главным образом ионные соединения, бериллий образует преимущественно ковалентные соединения. Второй элемент группы, магний, не столь близок по свойствам к более тяжелым элементам группы, как можно было ожидать. Магний проявляет тенденцию к образованию ковалентных связей, что совпадает с последовательностью изменения у атомов элементов этой группы величины отношения заряд/радиус: Be^{2+} 17; Mg^{2+} 3,3; Ca^{2+} 1,8; Sr^{2+} 1,2; Ba^{2+} 1,0; Ra^{2+} 0,7. Он проявляет химические свойства, промежуточные между свойствами бериллия и близких ему по свойствам элементов Ca—Ra. Например, как и в случае бериллия, гидроксид магния можно осадить из водных растворов, тогда как гидроксиды остальных элементов хорошо растворимы в воде.

Атомные радиусы металлов II группы значительно меньше атомных радиусов соседних металлов I группы вследствие увеличения заряда ядра атомов; число связывающих электронов в два раза больше, поэтому металлы II группы имеют более высокие точки плавления, кипения и большие плотности.

Все элементы этой группы высокоэлектроположительны, что подтверждается высокой реакционной способностью их в свободном виде, величинами потенциалов ионизации и для тяжелых элементов группы — ионной природой их соединений. Числовое выражение важнейших свойств приведено в табл. 17.1. Энергия, необходимая для парообразования и ионизации атомов до M^{2+} -ионов, значительно больше энергии, необходимой для образования M^{+} -ионов элементов I группы. Но, поскольку высокая энергия решетки твердых солей компенсируется высокой энергией гидратации ионов M^{2+} , нормальные электродные потенциалы металлов II и I групп весьма близки.

Различные экспериментальные данные подтверждают, что, как и в случае I группы, радиусы гидратированных ионов II группы значительно больше их кристаллографических радиусов.

Все ионы M^{2+} имеют значительно меньшие радиусы и являются менее поляризующимися, чем изоэлектронные им M^+ -ионы, поэтому отклонения от чисто ионного характера их солей вследствие поляризации катиона являются, очевидно, менее важными. Тем не менее для Mg^{2+} и особенно для Be^{2+} вследствие поляризации аниона катионом проявляется тенденция к образованию ковалентных связей. Для соединений Be, как уже отмечалось, образование ковалентных связей очень характерно.

Кальций, стронций, барий и радий образуют ряд, в котором химические и физические свойства элементов и их соединений систематически изменяются во многих отношениях аналогично тому, что наблюдается для элементов I группы. Следует отметить, что ионная и электроположительная природа наиболее ярко выражена у Ra. Как и в случае элементов I группы, большой катион способен стабилизировать некоторые большие анионы перекисные, надпере-

Таблица 17.1

Некоторые физические свойства элементов II группы

Элемент	Электронная конфигурация	Потенциал ионизации эв		E^0 для $M^{2+}(aq) + 2e = M(тв)$	Ионные радиусы, Å
		первый	второй		
Mg	[Ne]3s ²	7,64	15,03	-2,37	0,65
Ca	[Ar]4s ²	6,11	11,87	-2,87	0,94
Sr	[Kr]5s ²	5,69	10,98	-2,89	1,10
Ba	[Xe]6s ²	5,21	9,95	-2,90	1,29
Ra	[Rn]7s ²	5,28	10,10	-2,92	1,50

кисные, полигалогенидные и др. Некоторыми примерами систематических изменений свойств в ряду Ca—Ra являются: а) закономерное изменение тенденции к гидратации кристаллических солей; б) уменьшение растворимости сульфатов, нитратов, хлоридов и т. д. (за исключением фторидов), в) уменьшение растворимости галогенидов в этаноле; г) увеличение термической устойчивости карбонатов, нитратов и перекисей, д) увеличение скорости реакции взаимодействия металлов с водородом. Существуют еще и другие подобные закономерности.

Все изотопы радия радиоактивны. Долгоживущий изотоп ^{226}Ra (α ; ~1600 лет), образующийся при естественном радиоактивном распаде ^{238}U , впервые был выделен Кюри. Прежде его широко

использовали в радиотерапии, в настоящее время его заменили более дешевыми изотопами, образующимися в ядерных реакторах.

Необходимо отметить, что чистый изотоп ^{87}Sr (99%), образующийся при β^- -распаде ^{87}Rb , содержится в некоторых канадских слюдах.

Элементы Zn, Cd и Hg, имеющие в атомах по два электрона вне предпоследнего уровня с заполненным d -подуровнем, также включены во II группу. Несмотря на существенное различие в свойствах элементов подгрупп кальция и цинка, химические свойства цинка, и в меньшей степени кадмия, имеют некоторое сходство со свойствами магния. Эти элементы будут рассмотрены отдельно, но здесь следует отметить, что второй потенциал ионизации Zn, наименьший по величине (17,89 эв) для элементов этой подгруппы близок к величине второго потенциала ионизации Be (18,21 эв), а стандартный потенциал для Zn (-0,76 в) значительно менее отрицателен, чем для Mg.

Можно указать также несколько ионов элементов других групп периодической системы со свойствами, подобными свойствам Sr^{2+} или Ba^{2+} ; например двухзарядный ион европия Eu^{2+} с радиусом, очень близким к радиусу иона Ba^{2+} . Соответствующая ему гидроксид — сильное основание, а сульфат, подобно сульфату бария, нерастворим в воде. Вследствие этого сходства в химических свойствах европия часто встречается в природе в минералах, содержащих элементы II группы, что является хорошим примером геохимического значения химического подобия. Sm^{2+} и Yb^{2+} также имеют сходство с Ba^{2+} , но они легче окисляются, чем Eu^{2+} , и не могут существовать в водных растворах.

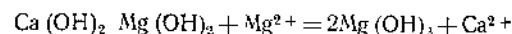
ЭЛЕМЕНТЫ

17.2. Распространение, выделение и свойства

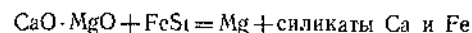
Элементы II группы широко распространены в природе, они встречаются в минералах и в морской воде. Они образуют значительные отложения, такие, как доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, карналит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, барит $BaSO_4$ и т. д. Кальций по распространенности в земной коре занимает третье место. Радий встречается в небольших количествах в урановых рудах как продукт радиоактивного распада.

Известно несколько способов получения магния. Важнейшим источником для его получения является доломит. После обжига доломита кальций удаляют ионным обменом с использованием морской воды, так как вследствие меньшей растворимости $Mg(OH)_2$

по сравнению с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равновесие смещается в сторону образования $\text{Mg}(\text{OH})_2$

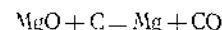


Наиболее важным способом получения магния является электролиз расплава смеси галогенидов (например, $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$), из которого магний легко выделяется как наименее электроположительный металл. Его можно легко получить восстановлением MgO или обожженного доломита ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$). Последний нагревают с ферросилицием



и Mg отгоняют.

Магний можно получать нагреванием до 2000° смеси MgO с углем и затем быстрым охлаждением, так как равновесие реакции



при высокой температуре существенно смещено в сторону образования продуктов реакции

Кальций и другие металлы в небольших количествах получают электролизом расплава их солей или восстановлением галогенидов металлическим натрием.

Радий выделяют обработкой урановых руд; после соосаждения с сульфатом бария его можно отделить фракционной перекристаллизацией растворимой соли.

Магний — серовато-белый металл, поверхность его покрыта окисной пленкой, которая защищает его от химического воздействия окружающей среды. Так, магний не взаимодействует с водой без амальгамирования, несмотря на благоприятное значение потенциала. Он легко растворяется в разбавленных растворах кислот и взаимодействует со многими алкил- и арилгалогенами в эфире с образованием реактивов Гриньяра. Кальций и другие металлы мягкие и серебристые, по химическим свойствам напоминают натрий, хотя они и менее реакционноспособны. Эти металлы менее легко и в меньшей степени, чем натрий, растворимы в жидком аммиаке с образованием синих растворов. По природе [I] и химическим свойствам эти растворы напоминают аммиачные растворы металлов I группы, и в них образуются амиды; однако в отличие от таких растворов элементов I группы при удалении из них кипячением растворителя выделяются достаточно устойчивые аммиакаты, например $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$.

СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

17.3. Бинарные соединения

Оксиды. Оксиды MO проще всего получают обжигом карбонатов. Они представляют собой белые кристаллические вещества с ионной решеткой типа NaCl. Оксид магния относительно инертен, особенно после прокаливания при высокой температуре, но другие оксиды реагируют с водой с выделением теплоты и образуют гидроксиды. Они способны также поглощать двуокись углерода из воздуха. Гидроксид магния мало растворим в воде ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ г/л при 20°), и ее можно выделить из растворов солей Mg^{2+} . $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — более слабое основание, чем гидроксиды Ca—Ba, хотя в отличие от $\text{Be}(\text{OH})_2$ гидроксид магния не проявляет кислотных свойств и не растворяется в избытке раствора щелочи. Гидроксиды Ca—Ba хорошо растворимы в воде, причем с увеличением порядкового номера растворимость возрастает ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \sim 2$ г/л; $\text{Ba}(\text{OH})_2 \sim 60$ г/л при $\sim 20^\circ$). Все они являются сильными основаниями.

В электронных спектрах ионов M^{2+} , так же как и в спектрах катионов элементов I группы, не существует оптических переходов, и поэтому все они бесцветны. Окраска их солей определяется либо окраской аниона, либо дефектами решетки. Так, оксиды часто образуются с дефектами решетки, например кристаллы BaO , размером до $1 \text{ см} \times 2 \text{ мм}$, выращенные в вакууме, окрашены в темно-красный цвет вследствие содержания $\sim 0,1\%$ избытка металла в решетке.

Гидриды. Металлы Ca—Ba образуют ионные гидриды MH_2 и MXH (гл. 6) при непосредственном их взаимодействии с водородом в достаточно мягких условиях; при повышенном давлении водорода также можно получить MgH_2 , представляющий собой серый порошок, устойчивый на воздухе. Однако гидрид магния, полученный при пиролизном разложении алкильных производных магния, является более реакционноспособным. При нагревании до $\sim 900^\circ$ гидридов Ca—Ba с их галогенидами в атмосфере водорода образуются устойчивые, твердые, слюдообразные вещества с точками плавления $660\text{—}860^\circ$, отвечающие стехиометрической формуле MXH . Эти соединения не являются смешанными кристаллами и имеют структуру, подобную PbClF . При взаимодействии RMgCl с дибораном образуется кристаллический диэфират MgClH с тетрагидрофураном, из которого эфир не может быть удален.

Карбиды. Все металлы ряда Ca—Ba и их оксиды непосредственно реагируют с углем в электрической печи с образованием карбидов, MC_2 , являющихся ионными ацетилидами. Основные свойства их (гидролиз с образованием $\text{M}(\text{OH})_2$ и C_2H_2 , структура и др.) уже описаны в гл. 11. Магний при $\sim 500^\circ$ дает MgC_2 , но при $500\text{—}700^\circ$ и избытке угля образует Mg_2C_3 , гидролизующийся с образованием

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ и пропина (метилацетилен) и являющийся, по-видимому, ионным соединением $(\text{Mg}^{2+})_2(\text{C}_3^{4-})$.

Другие соединения. Непосредственное взаимодействие металлов II группы со многими элементами в свободном виде ведет к образованию бинарных соединений, таких, как бориды, силициды, арсениды, сульфиды и др. Подобно соответствующим соединениям элементов I группы, многие из них являются ионными и легко гидролизуются или взаимодействуют с разбавленными растворами кислот. Магний при температуре $\sim 300^\circ$ реагирует с азотом, образуя бесцветный кристаллический Mg_3N_2 (подобный в этом отношении соединениям Li и Be). Другие металлы также реагируют с азотом, но их нитриды значительно менее устойчивы.

17.4. Соли, их водные растворы и комплексные соединения M^{2+} -ионов

Магний. В отличие от бериллия безводные галогениды и другие соли магния имеют в основном ионный характер вследствие большого размера иона Mg^{2+} . В водных растворах гидратированный ион Mg^{2+} (наиболее вероятно $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) удерживает воду в первой координационной сфере менее прочно, чем бериллий в $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и аква-ион не проявляет заметных кислотных свойств. Энергия гидратации, однако, все же настолько высока, что соли магния обычно кристаллизуются из воды в виде достаточно устойчивых гидратов. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ — отличный осушающий агент. Большинство солей магния, кроме мало растворимого фторида, хорошо растворимы в воде.

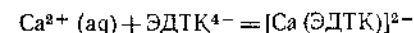
Кальций, стронций, барий и радий. Хотя соли кальция обычно гидратированы и безводные галогениды распыляются на воздухе, склонность к образованию гидратов, так же как и растворимость в воде, падает с увеличением размера атома. Это происходит вследствие того, что с увеличением размера атома энергия гидратации уменьшается быстрее, чем энергия решетки. У фторидов растворимость обратная; она соответствует ряду $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ вследствие необычайно малого размера F^- -иона по сравнению с большими M^{2+} -ионами. Энергия решетки уменьшается необычайно быстро, потому что большие катионы приходят в контакт друг с другом, не касаясь ионов фтора. Все карбонаты практически нерастворимы; сульфаты Sr, Ba и Ra очень трудно растворимы, причем растворимость всех сульфатов и карбонатов понижается с увеличением размера катиона. Сульфат кальция в виде полугидрата $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ быстро поглощает воду и превращается в труднорастворимый $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс).

В водных растворах соли, содержащие M^{2+} -ионы, не подвергаются гидролизу.

Легкие элементы II группы могут образовывать весьма непрочные комплексы. Так, хотя галогениды магния не обладают сильными акцепторными свойствами, они, а также их алкилы и реактивы Гриньяра образуют комплексы с донорными молекулами, особенно с кислородсодержащими. Так, MgBr_2 и MgI_2 растворимы в спиртах, кетонах и эфирах; перхлорат магния также вполне растворим в этих растворителях.

Из остальных ионов только Ca^{2+} проявляет сходство в этом отношении: хлорид кальция легко растворим в спиртах и карбоновых кислотах.

В водных растворах элементы II группы могут реагировать с кислородсодержащими хелатообразующими веществами. Среди них наиболее важными являются вещества, подобные этилендиаминтетраацетату натрия, который в щелочной среде образует комплексные соединения



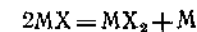
Комплексообразование Ca^{2+} с ЭДТК⁴⁻ и полифосфатами интересно не только как метод удаления Ca^{2+} из воды, но и важно в аналитических целях, например для комплексонометрического объемного определения кальция.

Только для Mg^{2+} и Ca^{2+} с аммиаком и аминами известны весьма непрочные комплексы. Так, безводный MgCl_2 поглощает аммиак и образует легко диссоциирующий комплекс $[\text{Mg}(\text{NH})_6]\text{Cl}_2$.

Только один хлоро-комплекс магния $[\text{Et}_4\text{N}]\text{MgCl}_4$ был выделен при взаимодействии MgCl_2 и Et_4NCl в SOCl_2 [2].

17.5. Одновалентный магний

Несмотря на то что по величинам потенциалов ионизации элементов II группы логично предположить возможность существования достаточно устойчивых соединений M^+ -иона, это, однако, не так. Расчеты с использованием цикла Борна — Габера (стр. 57, ч. I) ясно показывают, что так как энергия решетки MX_2 значительно выше, то соединения MX должны быть совершенно неустойчивыми и подвергаться диспропорционированию



Детальное изучение твердых систем $\text{M}-\text{MX}_2$ галогенидов Ca, Sr и Ba подтвердило во всех случаях отсутствие M^+ -иона [3].

В определенных условиях, однако, можно получить короткоживущий ион Mg^+ , как это видно из результатов изучения процесса анодного растворения магния в водных растворах солей и органических донорных растворителях, таких, как пиридин, содержащий

йодид натрия. Найдено, например, что в водных растворах на аноде или вблизи его выделяется водород, и более детальное изучение показало, что Mg^+ должен присутствовать. Возникающий таким путем ион Mg^+ можно использовать в качестве восстановителя для разных органических соединений.

17.6. Металлорганические соединения

Хотя металлорганические соединения Ca, Sr и Ba известны, все они являются высокоионными и малоприменимыми. Однако производные магния очень важны, так как из всех металлорганических соединений реактивы Гриньяра, без сомнения, наиболее используемые. Их можно получить непосредственным взаимодействием магния с органическими галогенопроизводными (RX) в донорном растворителе, обычно эфире. Реакции реактивов Гриньяра протекают в соответствии с их формулой $RMgX$.

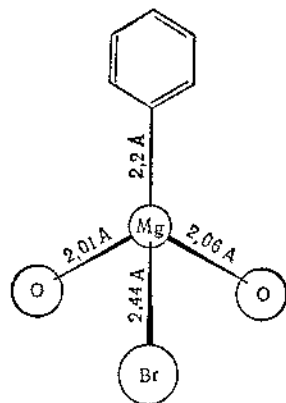


Рис. 17.1. Часть структуры $C_6H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

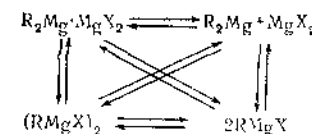
Все углы между связями вокруг атома Mg приблизительно на 10° меньше тетраэдрического.

В свое время шла серьезная полемика относительно структуры реактива Гриньяра в растворах, поскольку противоречивые результаты, получаемые при ее исследовании, часто были следствием невозможности устранить следы воды или кислорода, которые способствуют или препятствуют достижению равновесия и вызывают обменные реакции.

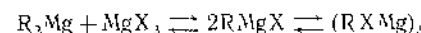
Рентгеновское изучение [4] двух кристаллических реактивов Гриньяра $C_6H_5MgBr \cdot 2Et_2O$ (рис. 17.1) и $C_2H_5MgBr \cdot 2Et_2O$ показало, что эти соединения представляют собой дискретные молекулы с ор-

ганическим радикалом, атомом брома и двумя молекулами эфира, связанными тетраэдрически с отдельным атомом магния.

Равновесия в растворах пока еще полностью не изучены; они, очевидно, включают все или некоторые стадии, указанные ниже:



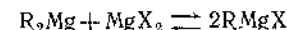
Применение метода меченых атомов ^{24}Mg для смесей $(C_2H_5)_2Mg$ и $^{24}MgBr_2$, $(C_6H_5)_2Mg$ и $^{24}MgBr_2$, $(C_2H_5)_2MgBr$ и $^{24}MgBr_2$ в эфире [5] позволяет предположить существование равновесий



Природа растворителя оказывает очень сильное влияние на этот процесс, и степень ассоциации i зависит от природы растворителя и галогена X, но не R. Так, в тетрагидрофуране при концентрации 0,1—0,3 M C_2H_5MgBr и C_2H_5MgCl являются мономерами; в диэтиловом эфире i может изменяться в интервале 1—1,4 для $RMgBr$ и $RMgI$ ($R=CH_3$, C_2H_5 , C_6H_5) и в интервале 1,85—2,0 для $RMgCl$ ($R=C_2H_5$, *изо*- C_3H_7). Поскольку замена R не оказывает влияния, даже если R — метил, то отсутствие стерического эффекта заставляет предположить, что такие образования, как $R_2Mg \cdot MgBr_2$, менее вероятны.

При концентрации $\sim 0,2$ M галогениды магния не растворяются или образуют два слоя с эфиром, что исключает предположение об образовании $MgX_2 + R_2Mg$ для мономерных растворов.

ЯМР- и ИК-спектры показали небольшое различие между растворами реактивов Гриньяра и соответствующих диалкилов. Расщепление и увеличение полосы $550\text{—}350\text{ см}^{-1}$ для $RMgX$ при добавлении избытка $MgBr_2$, относящейся к связи $Mg\text{—}C$ [6], подтверждает наличие равновесия



в растворах тетрагидрофурана. Никакого различия не было обнаружено в растворе диэтилового эфира.

Отсюда вполне логично предположить, что в мономерных растворах существует $RMgX$, но при некоторых обстоятельствах могут преобладать R_2Mg и MgX_2 . Димерный продукт может представлять собой либо связанный галогенными мостиками $(RMgX)_2$, либо $R_2Mg \cdot MgX_2$, или обе эти формы могут находиться в равновесии. По-видимому, в диэтиловом эфире первая стадия реакции RX и Mg приводит к образованию $RMgX$ [7], и именно это соединение присутствует в растворе.

Диалкил- и арилпроизводные магния часто можно выделить в чистом виде. Их реакции в основном подобны реакциям реактивов Гриньяра. Так, они гидролизуются и чувствительны к воздействию воздуха. Рентгеноструктурное исследование [8] $(C_2H_5)_2Mg$ показывает, что это соединение представляет собой полимерную цепь, очень похожую на $(CH_3)_2Be$, с мостиками из метиленовых групп и тетраэдрически координированными атомами металла. Бесцветный кристаллический ионный циклопентадиенид $Mg(C_5H_5)_2$ имеет строение сандвича, подобно ферроцену (см. гл. 28). Его легко можно получать непосредственным воздействием пара циклопентадиена на нагретый магний или термическим разложением галогенидов циклопентадиенилмагния.

Литература

- Kharasch M. S., Reinmuth O., Grignard Reactions of Non-Metallic Substances, Constable and Co., London, and Prentice-Hall, New York, 1954.
 Pannell E. V., Magnesium. Its Production and Use, Pitman, London, 1948.
 Rausch M. D., Ewen W. E., Kleinberg J., Chem. Rev., 57, 417 (1957).
 Использование Mg^{+} в качестве восстановителя в органической химии.
 Salinger R. M., Survey of Progr. Chem., 1, 301 (1963).
 Иоффе С. Т., Несмелнов А. Н., Справочник по магниорганическим соединениям; т. 1—3, Изд. АН СССР М.-Л., 1950.
1. Hallada C., Jolly W. J., Jnorg. Chem., 2, 1076 (1963).
 2. Adams D. M., Chatt J., Davidson J. M., Gerratt J., J. Chem. Soc., 1963, 2189.
 3. Emons H.-H., Zeit. anorg. Chem., 323, 114 (1963).
 4. Stucky G. D., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., 85, 1002 (1963); 86, 4825 (1964).
 5. Dessy R. E., Green S. E., Salinger R. M., Tetrahedron Letters, 21, 1369 (1964); Roberts J. D., Cowan D. O., Hsu J., J. Org. Chem., 29, 3689 (1964).
 6. Salinger R. M., Mosher H. S., J. Am. Chem. Soc., 36, 1782 (1964).
 7. Ashby E. C., J. Am. Chem. Soc., 87, 2509 (1965).
 8. Weiss E., J. Organomet. Chem., 4, 101 (1965).

18

III ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ: Al, Ga, In, Tl

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

18.1. Электронные структуры и валентность

Электронные структуры и некоторые другие наиболее важные свойства элементов III группы приведены в табл. 18.1.

Таблица 18.1

Некоторые свойства элементов III группы

Элемент	Электронная конфигурация	Потенциал ионизации, эВ				E^0 , в	Т _{пл.} , °C
		1-й	2-й	3-й	4-й		
B	[He] 2s ² 2p	8,30	25,15	37,92	259,30	He изоморфен	~2200
Al	[Ne] 3s ² 3p	5,98	18,82	28,44	119,96	-1,66	660
Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p	6,00	20,43	30,6	63,8	-0,53	29,8
In	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p	5,79	18,79	27,9	57,8	-0,342	157
Tl	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p	6,11	20,32	29,7	50,5	+0,72 ^а	304

^а Для $M^{+}(aq) + 3e = M(тв)$.

^б Для $Tl^{+} + e = Tl(тв)$, $E^0 = -0,3363$

Атомы Al и его аналогов Ga, In, и Tl значительно больше атома B (атомные радиусы Al и B 1,26 и 0,88 А соответственно), поэтому они в большей степени проявляют металлические свойства. Алюминий в свободном состоянии типичный металл, но в соединениях (подобно соединениям бериллия) нельзя провести четкую грань между ионным и ковалентным характером образуемых им химических связей. То же можно сказать и об аналогах алюминия — Ga, In, Tl. Несмотря на то что величины электроотрицательности не особенно полезны при объяснении химических свойств этих скорее металлических элементов, все же здесь приведены их числовые выражения

(Оллред — Рохов): В, 2,01; Al 1,47, Ga 1,82; In 1,49, Tl 1,44. Нерегулярность этой последовательности рассмотрена на стр. 308.

В то время как трехвалентное состояние является основным для всех четырех элементов III группы, устойчивость одновалентного состояния при переходе от верхних членов группы к нижним возрастает и для Tl соотношение $Tl^I \text{—} Tl^{III}$ является важной особенностью его химии. Этот случай состояния окисления — на две единицы ниже валентности группы — иногда объясняют проявлением эффекта *инертной пары*, который впервые становится замечен именно здесь, хотя в общих чертах он проявляется в низкой реакционной способности ртути во II группе и значительно более ярко выражен у элементов IV и V групп. Это явление обусловлено сопротивлением пары s-электронов к отщеплению или участию в образовании ковалентной связи. Так, ртуть трудно окисляется, вероятно, потому, что содержит только инертную пару ($6s^2$), Tl легче образует Tl^I , чем Tl^{III} , так как имеет инертную пару на валентном уровне ($6s^2 6p$) и т. д. Концепция инертной пары не в состоянии сообщить что-нибудь о действительных причинах устойчивости степеней окисления, но она полезна в качестве вполне современной и часто встречается в литературе. Действительно, уже было отмечено [1a], что истинная причина явления есть не внутренняя инертность и не необычайно высокий потенциал ионизации пары s-электронов, а скорее уменьшение прочности связи при переходе к нижним членам группы. Так, суммарное значение второго и третьего потенциалов ионизации индия (46,7 эв) меньше, чем для Ga (51,0 эв), а для Tl (50,0 эв) имеет промежуточное значение. Однако наблюдается последовательное уменьшение величин термодинамических энергий связей, например для трихлоридов: Ga 57,8; In 49,2, Tl 36,5 ккал/моль. Относительная устойчивость состояний окисления, различающихся наличием или отсутствием инертной пары, будет обсуждаться на стр. 308.

В свойствах тригалогенидов, триалкилов и тригидридов имеется некоторое сходство с соответствующими соединениями бора. Так, соединения MX_3 являются кислотами по Льюису и могут реагировать или с нейтральными донорными молекулами, или с анионами с образованием тетраэдрических комплексов, способность к присоединению понижается в ряду $Al > Ga > In$, вопрос о Tl не изучен. Однако есть и заметные отличия от свойств бора. Это объясняется частично уменьшением способности образовывать кратные связи и способностью тяжелых элементов III группы иметь координационное число выше четырех. Так, если бор образует $Me_2B^+ N^- Me_2$, то Al, Ga, In образуют димеры $[Me_2AlNMe_2]_2$, в которых имеется мостиковая группа NMe_2 и оба атома (азот и металл) проявляют координационное число, равное четырем. Аналогично все галогениды бора моночерны, тогда как галогениды Al, Ga и In димерны. Полимеризация соединений трехвалентных Al, Ga, In и Tl, обусловленная

достижением координационного насыщения, — общее явление для этих элементов, и четырехчленные кольца возникают обычным путем, несмотря на искажение валентных углов. Далее, такие соединения, как $(Me_3N)_2AlH_3$, имеют структуру тригональной бипирамиды, что является невозможным для продуктов присоединения бора. Наконец, в отличие от бора здесь можно говорить о химии водных растворов; известны аква-ионы, например $[In(H_2O)_6]^{3+}$, соли с анионами кислородсодержащих кислот и октаэдрические комплексы; для $Al^{3+}(aq)$ методом ЯМР на ядрах ^{17}O [17] было определено координационное число, равное шести [16].

ЭЛЕМЕНТЫ

18.2. Распространение, выделение и свойства

Алюминий — обычный металлический элемент земной коры, он широко распространен в природе в виде силикатов (слюда, полевые шпаты), гидратированной окиси (*боксит*) и *криолита* (Na_3AlF_6). Другие три элемента встречаются только в следовых количествах. Галлий и индий встречаются в алюминиевых и цинковых рудах, но самый богатый источник содержит менее 1% галлия и еще меньше индия. Галлий является широко распространенным элементом, его обычно извлекают из цинковой шихты, образующейся при обжиге некоторых руд, главным образом пирита.

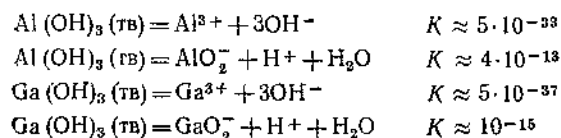
Алюминий в больших масштабах получают из боксита. Последний очищают растворением в гидроксиде натрия и перекристаллизацией под действием двуокиси углерода. Затем при 800—1000° окисляют и поминия растворяют в расплавленном криолите и плав подвергают электролизу. Алюминий — твердый, прочный металл серебристого цвета. Несмотря на высокую электроположительность, он очень устойчив к коррозии вследствие образования прочной пленки окиси на поверхности. Способность толстой окисной пленки определенной пористости задерживать частички красителя часто используют для анодирования алюминия. Алюминий растворим в разбавленных растворах минеральных кислот, но пассивируется концентрированным раствором азотной кислоты. Если механическим воздействием или амальгамированием снять предохраняющее действие окисной пленки, то алюминий энергично реагирует даже с водой. Металл реагирует при обычных условиях с горячим раствором щелочей, галогенами и разными неметаллами. Высокоочищенный алюминий совершенно пассивен к действию кислот, но способен реагировать с соляной кислотой, содержащей следы хлорида меди(I), или будучи в контакте с платиной, во время растворения должно быть введено немного H_2O_2 .

Галлий, индий и таллий обычно получают электролизом водных растворов их солей; для галлия и индия эта возможность возрастает вследствие большого перенапряжения водорода на этих металлах. Ga, In, Tl — мягкие серебристые, сравнительно реакционноспособные металлы, легко растворяющиеся в кислотах; таллий, однако, медленно растворяется в соляной и растворе серной кислот, так как образующиеся соли Tl^I малорастворимы. Галлий, подобно алюминию, растворяется в растворе гидроокиси натрия. Все эти элементы в свободном виде легко реагируют при комнатной температуре или при нагревании с галогенами и другими неметаллами, такими, как сера. Чрезвычайно низкая точка плавления галлия не имеет простого объяснения. Так как его точка кипения (2070°) является очень высокой, то из всех известных веществ галлий имеет самый большой интервал существования жидкого состояния и поэтому находит применение в качестве термометрической жидкости.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ТРЕХВАЛЕНТНОМ СОСТОЯНИИ

18.3. Химия водных растворов

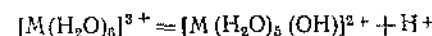
$Al(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$ амфотерны. Известны следующие приближенные значения их констант:



Металлические алюминий и галлий растворимы в кислотах с образованием ионов Al^{3+} и Ga^{3+} и в щелочах с образованием алуминат- и галлат-ионов. Эти ионы иногда описывают как MO_2^- , но такие частицы реально не существуют ни в растворах, ни в твердых алуминатах и галлатах, последние обычно в твердом состоянии имеют ионный характер, тогда как в растворах, несомненно, существуют частицы с более высокими, но неопределенными координационными числами. Возможно, наиболее разумно предположить, что алуминат- и галлат-ионы в водных растворах являются четырех- или 6-координированными, такими, как $[M(OH)_4]^-$ или $[M(OH)_4(H_2O)_2]^-$. Окиси и гидроокиси индия и таллия являются основаниями и не проявляют амфотерных свойств.

В водных растворах октаэдрические ионы $[M(H_2O)_6]^{3+}$ проявляют кислотные свойства. Есть основания предположить, что гидратированный ион Tl^{III} имеет две молекулы воды, которые в *транс*-положении друг к другу связаны прочнее, чем остальные (ср. устойчивость $TlCl_2^+$ ниже).

Для реакции



определены следующие значения констант K_a : (Al) $1,12 \cdot 10^{-5}$, (Ga) $2,5 \cdot 10^{-8}$, (In) $2 \cdot 10^{-4}$ и (Tl) $\approx 7 \cdot 10^{-2}$. Несмотря на возможные погрешности при определении точных значений констант, важен их порядок, из которого ясно, что в водных растворах соли M^{III} интенсивно гидролизуются. Действительно, соли слабых кислот — сульфиды, карбонаты, цианиды, ацетаты и т. д. — не могут существовать в контакте с водой.

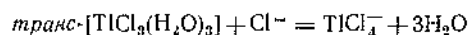
Результаты изучения гидролиза перхлората алюминия находят весьма различные объяснения, возможно, вследствие того что равновесие устанавливается медленно, а торонтые растворы еще более сложны. Большинство последних работ [2] подтверждает, что приведенное выше уравнение гидролиза слишком упрощено и главными продуктами, присутствующими в растворе, являются ионы $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ и $[Al_3(OH)_3]^{7+}$, которые существуют в кристаллических основных солях.

Гидрат окиси таллия осаждается из водных растворов даже при pH 1—2,5.

Соли большинства кислородсодержащих сильных кислот хорошо известны, их получают в виде гидратов из водных подкисленных растворов. Вероятно, все они содержат ионы металла, координированные шестью молекулами воды. Пятью наиболее важными классами соединений алюминия — квасцы, являющиеся структурным прототипом и дающие имя большому классу алуминиатов, содержащих других элементов. Они имеют общую формулу $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где M — практически любой однозарядный катион, кроме Li^+ , который слишком мал и может обусловить потерю устойчивости структуры. Кристаллы состоят из $[M(H_2O)_6]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и двух SO_4^{2-} -ионов. В действительности существует три структуры, все кубические, содержащие указанные выше ионы, но различающиеся в деталях в зависимости от размера однозарядного иона. Соли этого же типа, $M^{III}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, имеющие такую же структуру, могут быть образованы многими ионами трехвалентных металлов, включая такие, как Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In, Rh, Ir, все они относятся к квасцам. Так как это название используют для очень большого класса соединений, квасцы, содержащие алюминий, обычно называют алуминиевыми квасцами.

Об образовании комплексов трехвалентных металлов в водных растворах известно очень мало. Так как аква-ионы легко гидролизуются, они не образуют комплексов с аммиаком и аммиаками. Галлаты и алуминаты можно рассматривать как гидроксо-комплексы. Наиболее важным галогенидным комплексом, по-видимому, является весьма устойчивый фторидный комплекс алюминия. Известны

все шесть ионов от AlF_6^{3-} до AlF_2^+ ; равновесие и кинетика этой системы тщательно изучена; $\text{Ga}^{3+}-\text{F}^-$ -система подобна упомянутой выше, и гексафторгаллаты известны. В растворах $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ существуют ионы $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, но в сульфатных растворах [3] образуются ионы InSO_4^+ и $\text{In}(\text{SO}_4)_2^-$. Таллий также образует комплексы и в хлоридных растворах, реакции образования их вплоть до TlCl_3^{3-} детально изучены [4]. Дихлор-ион TlCl_2^+ очень устойчив вследствие того, что он линейен; он аналогичен линейной, очень устойчивой, изоэлектронной ему молекуле HgCl_2 . Термодинамические характеристики закономерно изменяются с изменением координационного числа при образовании тетраэдрического иона TlCl_4^- , например



Следует заметить также, что для хлоро-комплексов таллия константы образования приблизительно в 10^7 раз больше, чем для аналогичных комплексов Cr^{3+} и Fe^{3+} , главным образом вследствие различий в изменении энthalпии и в типе связи.

18.4. Кислородные соединения

Известно только одно стехиометрическое соединение алюминия с кислородом — глинозем Al_2O_3 . Однако эта простота сочетается с существованием разных полиморфных гидратированных форм, образование которых зависит от условий получения. Известны две формы безводной Al_2O_3 : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ *. Другие трехвалентные металлы (Ga, Fe) образуют окиси, кристаллизующиеся в тех же двух структурах. В $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ионы кислорода образуют плотную гексагональную упаковку, а ионы алюминия распределяются симметрично в октаэдрических пустотах. Структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ иногда считают дефектной структурой шпинели, так как она имеет структуру шпинели с дефицитом катиона (см. далее).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ устойчива при высокой температуре, но метастабильна при низкой. Она встречается в природе в виде минерала корунда, и ее можно получить из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или гидроокиси алюминия нагреванием выше 1000° . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется при обезвоживании гидроокиси при низкой температуре ($\sim 450^\circ$).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень твердое и прочное соединение, устойчивое к действию воды и кислот, тогда как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ легко поглощает воду и растворяется в кислотах. Al_2O_3 , которая образуется на поверхности металла, имеет, однако, другую структуру, а именно дефектную решетку каменной соли, в которой расположение ионов Al и O отли-

* $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в действительности является $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; Scholder R., Mansmann M., Z. anorg. Chem., 321, 246 (1963)

чается от расположения ионов в решетке NaCl тем, что каждого третьего иона Al недостает.

Важнейшие гидратированные формы глинозема соответствуют стехиометрическому соотношению $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. При добавлении раствора аммиака к кипящему раствору соли алюминия образуется $\text{AlO} \cdot \text{OH}$, известная как бёмит, которую можно получить и другим путем. Вторая форма $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ встречается в природе в виде минерала диаспора. Истинная гидроокись $\text{Al}(\text{OH})_3$ получается в виде белого кристаллического осадка при пропускании двуокиси углерода в щелочной раствор алюминия.

Кислородные соединения таллия очень близки к таковым соединениям алюминия, и известны минералы с формулами $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, низкотемпературная $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и $\text{Ga}(\text{OH})_2$. Преходит образуется при нагревании гидратов сульфатов или гидроокиси, которая осаждается из растворов Ga^{III} аммиаком $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, содержащий как тетраэдрически, так и октаэдрически координированные таллий с расстоянием Ga—O 1,83 и 2,00 Å соответственно. Таллий образует желтую In_2O_3 , существующую только в одной форме, и гидрат окиси $\text{In}(\text{OH})_3$. Таллий образует только темно-коричневую Tl_2O_3 , которая при нагревании начинает терять кислород при 100° , образуя Tl_2O . Действие NaOH на соли Tl^{III} приводит к образованию окиси, тогда как первоначальными продуктами в случае Al, Ga и In являются основные соли.

Al, Ga и Tl образуют смешанные окислы с другими металлами. Окись алюминия может содержать только следы ионов другого металла, например рубин (Cr^{3+}) и голубой сапфир (Fe^{2+} , Fe^{3+} и Tl^{4+}). Синтетический рубин, голубой и белый сапфир получают теперь в больших количествах. Кроме того, окиси могут содержать макроколичества другого элемента, сюда относятся шпинель, MgAl_2O_4 и хризоберилл BeAl_2O_4 . Структура шпинели и ее значение как прототипа многих других соединений $\text{M}^{II}\text{M}^{III}_2\text{O}_4$ уже обсуждены ранее (стр. 68, ч. I).

18.5. Галогениды

За одним исключением известны все четыре галогенида каждого элемента III группы. Соединение TlI_3 , получаемое при добавлении иода к иодиду таллия(I), является не иодидом $\text{Tl}(\text{III})$, а трииодидом одновалентного таллия $\text{Tl}^I(\text{I}_3)$. Это явление аналогично невозможности образования иодидов других катионов окислителей, таких, как Cu^{2+} и Fe^{3+} , за исключением того что здесь соединение в низшем валентном состоянии таллия случайно имеет тот же стехиометрический состав, как если бы образовалось соединение с высшим валентным состоянием этого элемента.

Другие галогениды таллия (III) являются истинными, но неустойчивыми. Хлорид теряет хлор при 40° и при более высокой температуре образует монохлорид, бромид терлет бром при еще более низкой температуре, образуя « $TlBr_2$ », который в действительности является $[Tl^{III}Br_4]$. Фторид устойчив до 500°, но по сравнению с фторидами других элементов III группы это менее устойчивое соединение. Эти факты представляют очень хорошую иллюстрацию того, что у таллия преобладает устойчивость низшего валентного состояния.

Галогениды остальных элементов (Al, Ga и In) образуют гомологичный ряд. Фториды являются высокотемпературными соединениями (т. пл. 1290°, т. сублим. 950° и т. пл. 1170°), тогда как хлориды, бромиды и иодиды имеют низкие точки плавления, например для MCl_3 соответственно т. пл. 193° (при 1700 мм), 78 и 586°. Хотя и следовало ожидать, что связь металл — фторид должна быть более ионной, чем другие связи металл — галоген, высокие точки плавления MCl_3 лучше объясняются с точки зрения координационных чисел и структур соединений. Катионы Al^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} достаточно велики для того, чтобы в соединениях с относительно небольшими F^- -ионами предпочитать координационное число, равное шести. Для достижения этого они принимают структуру, представляющую собой бесконечно простирающиеся ряды из атомов металла и фтора. Следует ли их рассматривать как ионные решетки или гигантские полимеры с фактически ионными связями — вопрос спорный. Но независимо от того, будет ли эта структура строго ковалентной (как у алмаза) или чисто ионной (как у хлорида натрия), образование таких бесконечно простирающихся рядов должно приводить к получению соединений с высокими точками плавления.

В кристаллическом состоянии $AlCl_3$, $InCl_3$ и $TlCl_3$ имеют несколько искаженную слоистую решетку типа хлорида хрома (см. гл. 29.В 3) с октаэдрически координированным атомом металла. Бромиды, иодиды, а также Ga_2Cl_6 [5] образуют решетки с димерными молекулами (рис. 18.1), и, поскольку межмолекулярные силы в этих решетках не особенно велики, эти соединения имеют низкие точки плавления. В парообразном состоянии хлорид алюминия также димерен, т. е. при парообразовании происходит существенное изменение координационного числа. Эти структуры с ковалентными связями существуют в парообразной фазе при температурах, не слишком превышающих точку кипения. При достаточно же высокой температуре наблюдается диссоциация с образованием плоских треугольных мономеров, аналогичных галогенидам бора. Весьма вероятно, что для иодида галлия эта диссоциация заметна даже в точке кипения. Галогениды элементов III группы легко растворимы во многих неполярных растворителях, таких, как бензол, в которых они существуют в виде димеров. Энтальпия диссоциации $Al_2X_6(g) =$

$= 2AlX_3(g)$ была измерена и оказалась равной 11–15 ккал/моль. Из рис. 18.1 видно, что конфигурацию атомов галогена относительно атома металла весьма приблизительно можно считать тетраэдрической.

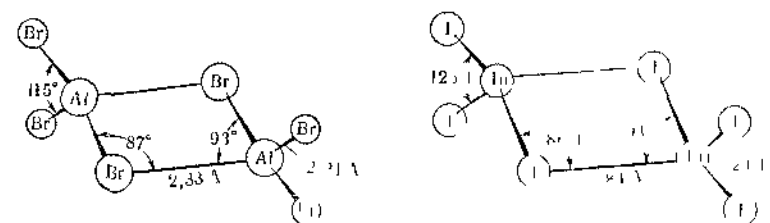


Рис. 18.1 Структуры Al_2Br_6 и In_2I_6

Образование таких димеров приписывают стремлению атомов металла к завершению октета. В реакциях с донорными молекулами димеры расщепляются и образуют комплексы типа $R_3NaAlCl_2$. Галогениды растворяются в воде с образованием кислых растворов, из которых могут быть выделены гидраты.

18.6. Другие бинарные соединения

Элементы III группы образуют такие соединения, как карбиды, нитриды, фосфиды и сульфиды.

Карбид алюминия Al_4C_3 образуется из элементов в свободном виде при температуре 1000–2000°. Он мгновенно реагирует с водой, образуя метан; рентгеновские спектры показали, что он содержит не связанные между собой атомы углерода ($C-C=3,16$ Å), по этой причине его иногда рассматривают как «метанид», т. е. соль, содержащую ион C^{4-} , но это весьма упрощенная точка зрения.

Известны нитриды AlN , GaN и InN . Непосредственно с азотом реагирует только алюминий. GaN образуется при взаимодействии Ga или Ga_2O_3 при 600–1000° с NH_3 , а InN — при пиролизе вюртцита $(NH_4)_3InF_6$. Все они имеют структуру вюртцита (рис. 24.1). Это довольно прочные и устойчивые соединения, как и следовало ожидать вследствие близости по структуре к алмазу и алмазоподобному BN.

Алюминий и особенно галлий и индий склонны образовывать соединения с элементами V группы в соотношении 1 : 1, так называемые соединения $A^{III}B^V$, например $GaAs$. Эти соединения обладают свойствами полупроводников, подобно кремнию и германию

в свободном виде, с которыми они имеют близкое электронное и структурное сходство. Их можно получить при непосредственном взаимодействии элементов в свободном виде или другим путем. Так, GaP выделяется в виде простых желто-оранжевых кристаллов при взаимодействии фосфора с паром Ga_2O при $900\text{--}1000^\circ$.

18.7. Комплексные соединения

Наряду с октаэдрическими и тетраэдрическими комплексными соединениями известно несколько комплексных соединений с координационным числом пять.

Алюминий образует октаэдрические комплексные соединения с некоторыми нейтральными лигандами, давая комплексные катионы, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Al}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6]^{3+}$, а также с фторионом. Известно много соединений, содержащих AlF_6^{3-} -ион. Среди них наибольшее значение имеет криолит, структура которого

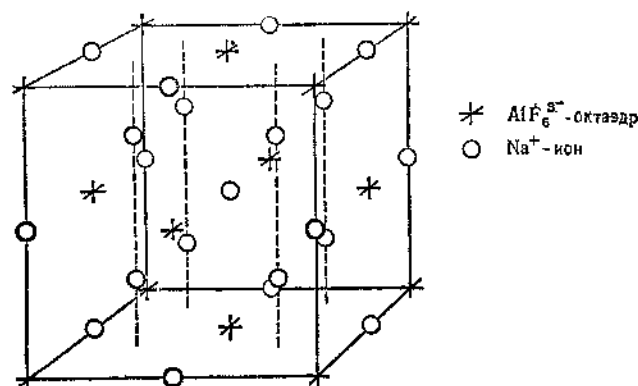


Рис. 18.2. Кубическая структура криолита Na_3AlF_6 .

(рис. 18.2) важна, так она является характерной и для многих других солей с маленьким катионом и большим октаэдрическим анионом, а в своей *анти*-форме она характерна для соединений типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$. Она тесно связана со структурами многих соединений типа $\text{M}_2^+[\text{AB}_6]^{2-}$ и $[\text{XY}_6]^{2+}\text{Z}_2$. Последние два имеют по существу структуру флюорита и антифлюорита (рис. 2.6, ч. 1), за исключением того что содержат октаэдрический анион (или катион) с осью, ориентированной параллельно ребру куба. Элементарная ячейка соответствует четырем формульным единицам. Добавление четырех катионов на каждую элементарную ячейку (одного — в центр куба и по одному в центральную точку каждого ребра) приводит к об-

разованию структуры криолита. Другие фторидные комплексы алюминия; такие, как Tl_2AlF_6 и NH_4AlF_6 , также содержат октаэдрически координированные атомы алюминия. В Tl_2AlF_6 октаэдры связаны вершинами и образуют цепи (рис. 18.3, а), а в NH_4AlF_6 также связаны вершинами (но не ребрами вследствие высокозарядных ионов Al^{3+}) и образуют пласти (рис. 18.3, б).

Основной ацетат алюминия имеет структуру, подобную структуре основных ацетатов хрома(III) и железа(III), и представляет собой предположительно $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^{2-}$. Вероятно, здесь имеется

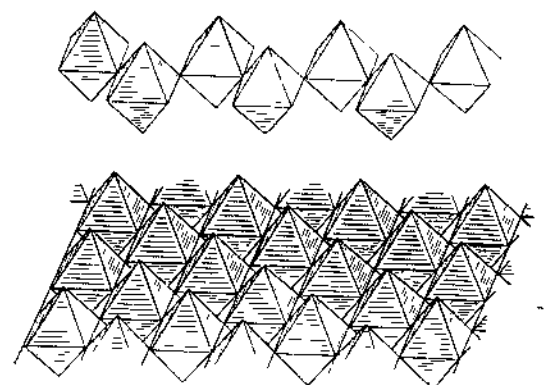


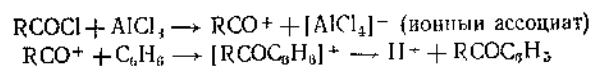
Рис. 18.3. Схемы, показывающие тип связей в группах AlF_6^{3-} в соединениях Tl_2AlF_6 (а) и NH_4AlF_6 (б).

центральный атом кислорода и три атома металла в плоскости с бидентатными ацетатными группами, связывающими атомы металла, как в аналогичном соединении $\text{Fe}(\text{III})$.

Алюминий и галлий образуют только тетраэдрический комплексный галогенид-анион MX_4^- с большими ионами галогенов. Тетрахлороалюминат гидролизует водой, тогда как GaCl_4^- не гидролизует и его можно экстрагировать из солянокислого раствора эфиром. Органическая фаза содержит ион GaCl_4^- или ионный ассоциат, например с Et_3OH^+ . Известны соли больших одновалентных катионов с TlX_4^- , где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ и I [6а]. В TlI_4^- устойчивость I^- в контакте с Tl^{III} обусловлена устойчивостью комплексного иона, тогда как Tl^{III} сам по себе неустойчив по сравнению с Tl^{I} . При взаимодействии с PCl_5 в CH_2Cl_2 [6 б] трихлориды Al, Ga и Tl образуют $[\text{PCl}_4][\text{MCl}_4]^-$ — кристаллические ионные соединения.

Образование AlCl_4^- и AlBr_4^- -ионов весьма существенно при использовании Al_2Cl_6 и Al_2Br_6 в качестве катализаторов Фриделя—Крафта, так как при этом одновременно образуется необходимый

ион карбония



Многие другие искаженные тетраэдрические комплексы являются аддуктами 1:1 тригалогенидов с аминами, эфирами, кетонами, спиртами, фосфинами и т. д. Подобные гидридные и алкильные комплексы будут рассмотрены ниже. Известны [6] соли анионов $[\text{InCl}_6]^{3-}$, $[\text{InBr}_6]^{3-}$, $[\text{TlCl}_6]^{3-}$, $[\text{TlBr}_6]^{3-}$ и $[\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{3-}$. Только таллий образует очень интересный двухъядерный ион $[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ со структурой, в которой два октаэдра соприкасаются гранями (рис. 18.4).

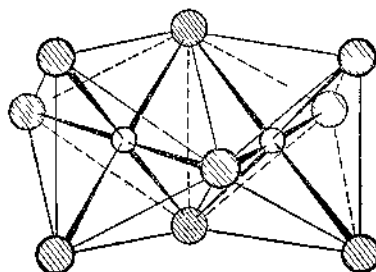
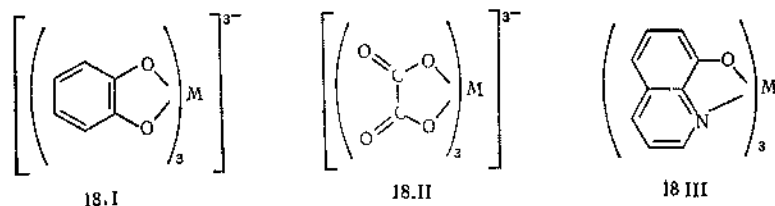


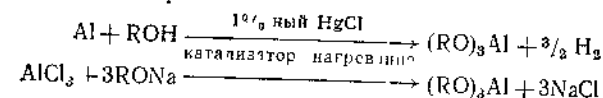
Рис. 18.4 Структура двухъядерных комплексных анионов $[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ и $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$.

Наиболее важные октаэдрические комплексы элементов III группы содержат хелатные кольца. Типичными примерами таких комплексов являются соединения с β-дикетонами, пирокатехином (18. I), дикарбоновыми кислотами (18. II) и 8-оксихинолином (18. III).

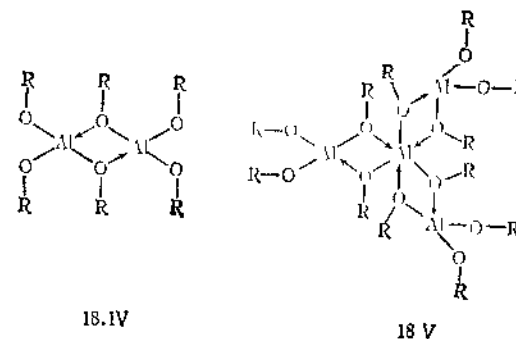


Нейтральные комплексы легко растворимы в органических растворителях, но нерастворимы в воде. Ацетилацетонаты имеют низкую точку плавления ($<200^\circ$) и сублимируются без разложения. Анионные комплексы можно выделить в виде солей с большими одновалентными катионами. 8-оксихиноляты используют для аналитических целей. Индий(III) с трополоном Т образует $\text{Na}[\text{InT}_4]$ -комплекс, в котором координационное число индия равно восьми.

Все четыре элемента образуют *алкоголяты*, которые можно рассматривать в качестве комплексных соединений, так как все они полимерны даже в растворе с инертным растворителем. Из этих соединений практическое значение имеет только изопропилат алюминия, который широко применяют в органической химии для восстановления альдегидов и кетонов. Можно легко получить алкоголяты следующим образом:

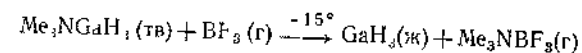


Алколяты чрезвычайно склонны к гидролизу. Циклический димер *трет*-бутилат (18. IV) существует в растворе, тогда как изопропилат является тетрамером (18. V) при обычной и тримером — при повышенной температуре. Концевые и мостиковые алкокси-группы можно идентифицировать при помощи спектров ЯМР [7].



18.8. Гидриды и комплексные гидриды

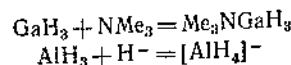
Несмотря на то что в газовой фазе при низком давлении могут существовать AlH_3 и Al_2H_6 [8], устойчивым соединением является только гидрид *алан* $(\text{AlH}_3)_n$, который образуется в виде белого порошка при добавлении Al_2Cl_6 к эфирному раствору LiAlH_4 . Это соединение, вероятно, является полимером с водородными мостиками. Соответствующие соединения галлия не известны, но ИК-спектры показывают наличие связей $\text{Ga}-\text{H}$ в вязком маслообразном продукте, неустойчивом выше -15° , получаемом следующей реакцией замещения:



Подобная реакция при комнатной температуре дает, очевидно,

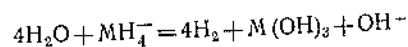
неустойчивый газообразный галлан [9]. Несколько лет назад появилось сообщение о существовании газообразного Ga_2H_6 , твердых $(\text{GaH}_3)_n$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OGaH}_3$, но более поздняя работа [10], без сомнения, показала, что эти данные ошибочны.

Существует, однако, обширная химия гидридов Al и Ga, в которой эти соединения рассматривают как производные кислот Льюиса MH_3 ; даже если простые молекулы слишком неустойчивы, их можно выделить в виде продуктов присоединения с такими донорными молекулами, как NR_3 , PR_3 , SR_2 , или с анионами:



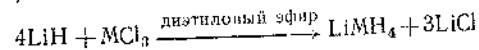
Эти соединения подобны соответствующим соединениям бора.

Анионы гидридов. Соли щелочных металлов AlH_4^- и GaH_4^- подобны соединениям BH_4^- . Термическая и химическая устойчивость их зависит от склонности MH_3 -группы к присоединению в соответствии с приведенным выше уравнением, причем порядок таков: $\text{B} > \text{Al} > \text{Ga}$. Так, LiGaH_4 медленно разлагается даже при 25° с образованием LiH , Ga и H_2 ; он является более мягким восстановителем, чем LiAlH_4 . Аналогично, в то время как BH_4^- устойчив к воздействию воды, соли Al и Ga энергично и часто со взрывом реагируют с ней

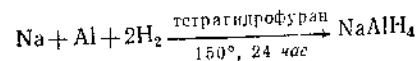


Литийалюминийгидрид является очень важным восстановителем как в неорганической, так и в органической химии. Это нелетучее, кристаллическое вещество, белое в чистом виде, но чаще серое. Оно устойчиво при нагревании до $\sim 120^\circ$ и растворяется в диэтиловом и других эфирах, таких, как тетрагидрофуран и различные эфиры этиленгликоля. При использовании литийалюминийгидрида можно осуществить реакции, невозможные для других восстановителей, например восстановление $-\text{COOH}$ до $-\text{CH}_2\text{OH}$. Некоторые примеры реакций, проводимых с LiAlH_4 , приведены на рис. 18.5.

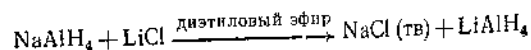
Как для Al, так и для Ga соли можно получить реакцией



Однако литиевые, натриевые и калиевые соли AlH_4^- -иона гораздо удобнее получить прямым взаимодействием [11], например



Соль получается при осаждении толуолом, и ее можно количественно превратить в литиевую соль



В присутствии этилена (или другого олефина) и AlEt_3 в качестве катализатора при непосредственном взаимодействии получается $\text{Na[AlH}_{4-n}\text{Et}_n]$; эти соединения (алкоксигидрид и оранжевый ди-гидропиридин-анион) применяют для селективного восстановления; последний восстанавливает кето-группу вследствие H-перехода от гидропиридина. Свойства $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ уже рассмотрены ранее (стр. 19).

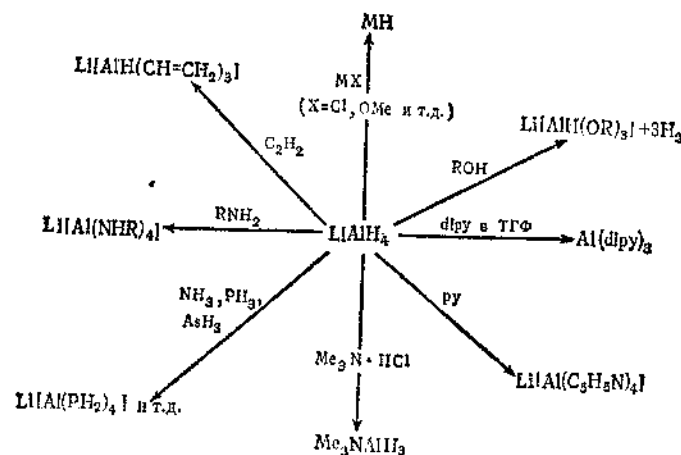
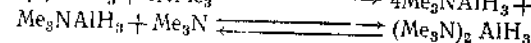
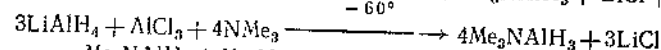
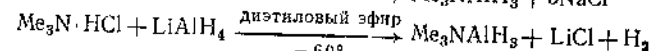
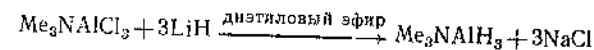


Рис. 18.5. Некоторые реакции с участием литийалюминийгидрида.

Донорные аддукты. Эти соединения также похожи на соответствующие соединения бора, и их устойчивость изменяется в такой последовательности: $\text{B} > \text{Al} > \text{Ga}$. То же можно сказать и об аддуктах галогенидов и алкилов, где порядок изменения устойчивости следующий: галогениды $>$ алкилы $>$ гидриды.

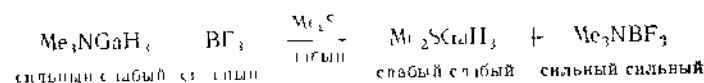
Наиболее изученными являются продукты присоединения триалкиламиналлана [12]. Триметиламин образует аддукты 1:1 и 1:2, но последний устойчив только в присутствии избытка амина



Моноамин — белое летучее кристаллическое вещество (т. пл. 75°) — легко гидролизует, частично разлагаясь до $(\text{AlH}_3)_n$. Моноамин представляет собой тетраэдрический мономер. Бисамин — тригональная бипирамида с аксиальными атомами N и линейным

расположением атомов N—Al—N. Тетрагидрофуран также образует продукты присоединения 1 : 1 и 1 : 2, диэтиловый эфир, вероятно, вследствие пространственных затруднений образует только соединение 1 : 1, хотя существует смешанный аддукт с тетрагидрофураном и диэтиловым эфиром. Ряд полимеров со скелетом из Al—N можно получить [13] при взаимодействии R_3NAlH_2 с этиламином или ацетонитрилом. В одном случае, а именно в случае триэтилендиамина, аминалан образуется при непосредственном взаимодействии амина с алюминием при высоком давлении водорода [14].

Известны аналогичные моноамины галлана [15], в которых колебание Ga—H-связи наблюдается при $\sim 1850 \text{ см}^{-1}$ вместо $\sim 1770 \text{ см}^{-1}$ для алана, что свидетельствует о большей прочности M—H-связи. И действительно, галланы менее склонны к гидролизу. $(Me_3N)_2GaH_2$ неустойчив при температуре выше -60° . Получение галланов иллюстрирует полезность принципа использования слабого донора в качестве растворителя



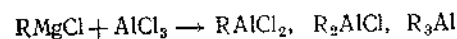
Так как комбинации слабый-слабый, сильный-сильный предпочтительнее двух соединений слабый-сильный, суммарный эффект сводится к замещению сильного донора Me_3N слабым Me_2S .

18.9. Металлорганические соединения

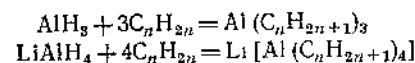
Наиболее известны и важны металлорганические соединения алюминия. Их можно получить взаимодействием алюминия с подходящим ртутьорганическим соединением



или реакцией Гриньяра

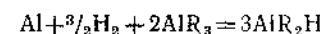


В настоящее время известны более прямые методы, пригодные для массовых синтезов. Эти методы основаны на результатах исследований, показавших, что гидрид алюминия или $LiAlH_4$ реагирует с олефинами, образуя алкил-анионы, — реакция, специфичная для гидридов В и Al:

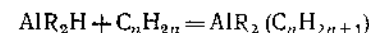


Хотя $(AlH_3)_n$ нельзя получить непосредственным взаимодействием Al и H_2 , тем не менее в присутствии алкилалюминия возможна сле-

дующая реакция с образованием диалкилгидрида:



который дальше может реагировать с олефинами



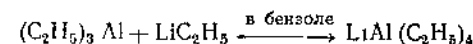
Таким образом, прямое взаимодействие Al, H_2 и олефина можно использовать для получения диалкилалюминийгидрида или триалкилалюминийгидрида.

Другими технически важными веществами являются такие соединения, как, например, Me_3AlCl или Et_3AlCl . Их можно получить прямым взаимодействием Al и металла Mg-Al с алкилхлоридами. Подобную реакцию не удается провести для пропил- и более высоких алкилов, так как в присутствии галогенидов алкилалюминия алкилгалогениды разрушаются с образованием HCl, алканов и т. д.

Низшие алюминийалкилы — реакционноспособные жидкости, воспламеняющиеся на воздухе и чрезвычайно чувствительные к действию воды. Все другие производные также чувствительны к действию воздуха и влаги, хотя самопроизвольно и не воспламеняются. Низшие алюминийалкилы являются димерами (стр. 149), как и алюминия алкилгалогениды с мостиковыми атомами галогенов [16].

При -75° в ЭПР-спектрах $Al_2(CH_3)_6$ обнаруживаются отдельные колебания концевых и мостиковых метильных групп, но при повышении температуры они сливаются, и при комнатной температуре наблюдается только один острый пик. Это указывает на то, что мостиковые и концевые метильные группы могут обмениваться местами с относительно низким энергетическим барьером. Это может происходить и при частичной или полной диссоциации димера.

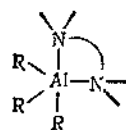
Алюминийалкилы являются кислотами Льюиса; реагируя с такими донорами, как амины, фосфины, эфиры и тиоэфиры, они образуют тетраэдрические соединения. С тетраметилгидразином и $(CH_3)_2NCH_2N(CH_3)_2$ образуются соединения с координационным числом пять [17] со структурой 18.VI; вместе с тем при комнатной температуре обменный процесс делает все метильные и этильные группы эквивалентными в спектрах ЭПР. С $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ алкилы образуют комплекс, в котором группы AlR_3 связаны с каждым атомом азота. Алюминийалкилы могут также реагировать с литийалкилами



Рентгеноструктурные исследования [18] показали, что $LiAl(C_2H_5)_4$ состоит из цепи чередующихся тетраэдров $Al(C_2H_5)_4^-$ и Li^+ таким

образом, каждый атом лития окружен четырьмя атомами α -углерода. Это указывает на слабость Li — C-связей.

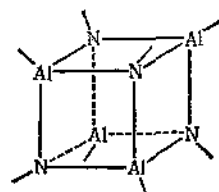
При взаимодействии с первичными или вторичными аминами или фосфинами образуется комплекс 1 : 1, что сопровождается выделением одной или двух молекул углеводорода и возникновением мостиковых частиц [19], таких, как 18.VII или 18.VIII. Последняя сравнима с молекулой углеводорода кубана



18.VI



18.VII



18.VIII

Другой необычной реакцией алюминия трихлоридов является реакция с KF и HCN. Фторид калия в среде толуола при 60° реагирует с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, образуя $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlFAI}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ с линейной группой AlFAI [20]. Линейность объясняют образованием σ -связей Al — F с использованием гибридных sp_z -орбиталей фтора и π -связей Al — F при перекрывании заполненных p_x - и p_y -орбиталей фтора с пустыми $d\pi$ -орбиталями алюминия, т. е. процессом, аналогичным образованию линейной связи $\text{M} \text{---} \text{O} \text{---} \text{M}$ в комплексных соединениях переходных металлов (рис. 30.Е.2). HCN реагирует с $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ и Tl) с образованием тетрамеров $[(\text{CH}_3)_3\text{MCNM}]_4$, содержащих линейные MCNM -группы [21]. Эти соединения неустойчивы на воздухе.

Триэтилдиалюминийтрихлорид $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и алкилгидриды используют вместе с галогенидами переходных металлов и алколятами или металлоорганическими соединениями в качестве катализаторов (см., например, катализатор Циглера) для полимеризации этилена, пропилена и других ненасыщенных соединений. Эта полимеризация часто может быть стереоспецифичной; так, можно получить, например, кристаллические, ориентированные полипропилены. Алкилы могут также быть использованы для проведения реакций алкилирования.

Триалкилы Ga, In и Tl похожи на соединения Al, но они гораздо менее изучены и менее устойчивы. Одно из основных различий — неспособность к димеризации алкилов B, Ga, In и Tl при комнатной температуре, за исключением необычного случая полимеризации твердого триметиллидия (см. стр. 149). Таллий образует очень устойчивые ионные производные типа R_2TlX (X — галоген, SO_4 , CN , NO_3 и др.), которые похожи на соединения ртути R_2Hg , чувстви-

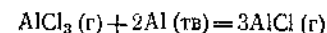
тельные к действию воздуха и воды. Ион $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ в водных растворах и в твердом состоянии имеет линейную конфигурацию. Этого следовало ожидать, так как он изоэлектронен $(\text{CH}_3)_3\text{Hg}$. В кристаллах, однако, весьма вероятно, анионы служат связующими мостиками, как в диметиллоле (стр. 329), но это еще недостаточно точно установлено. Может происходить дополнительная координация, и возможно выделение комплекса $[\text{Me}_2\text{Tlpy}]\text{ClO}_4$ [22a]. На основании спектроскопических данных установлено, что ион $[\text{Me}_2\text{Tlpy}]^+$ имеет Т-образную форму. Галогенид биспентафторфенилталлия может образовывать продукты присоединения с координационным числом пять, подобно $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TiCl}(\text{bipy})$ [226].

СОЕДИНЕНИЯ С НИЗШЕЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

18.10. Низшие валентности алюминия, галлия и индия

Так как перечисленные элементы имеют внешнюю электронную конфигурацию ns^2np , естественно следует рассмотреть вопрос о возможности образования одновалентных ионов. Можно напомнить, что нет доказательств существования B^I при обычных химических условиях.

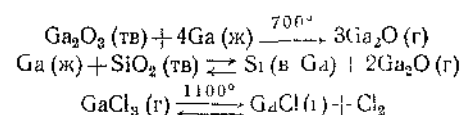
Не доказано также, что соединения Al^I существуют при обычной температуре. При анодном окислении алюминия в условиях высокой плотности тока, очевидно, возникают ионы алюминия низшей валентности, Al^I или Al^{II} , или оба одновременно, но они неидентифицированы. Нет сомнений, что при высокой температуре существуют молекулы газообразного хлорида Al^I ; его спектроскопические свойства хорошо известны. Равновесие системы



тщательно изучено и предложено использовать ее для очистки алюминия. Реакция протекает слева направо при высокой температуре, но идет и в противоположном направлении при низкой температуре. Аналогично было установлено, что газообразные молекулы Al_2O и AlO существуют при температуре выше 1000°, но при обычной температуре окислы с низшими валентностями алюминия не могут существовать в твердом состоянии. Весьма сомнительно сообщение о достоверности существования твердого Al^I , и нет оснований предполагать существование других моногалогенидов.

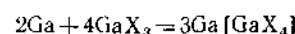
Нульвалентный комплекс $\text{Al}(\text{dipy})_3$ образуется при восстановлении AlCl_3 дипиридиллитием в тетрагидрофуране; он чрезвычайно чувствителен к воздействию воздуха, к свету зеленой части спектра, парамагнитен ($\mu = 2,32$ магнетона Бора) [23] (см., однако, разд. 27.8).

Соединения галлия(I) были получены в газовой фазе при высокой температуре в результате следующих реакций:



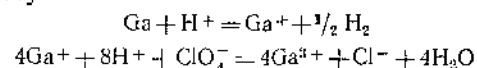
GaCl нельзя выделить в чистом виде; можно, однако, получить Ga_2O и Ga_2S , хотя последний в твердом виде не является стехиометрическим соединением.

«Двухвалентные» халькогениды GaS, GaSe и GaTe можно получить непосредственным взаимодействием элементов в свободном виде; однако они не содержат иона Ga^{2+} , что обязательно привело бы к появлению парамагнетизма, но слоистая решетка содержит Ga — Ga, причем каждый атом галлия тетраэдрически окружен тремя атомами серы и одним атомом галлия. Хорошо известными соединениями являются «дигалогениды» GaX_2 , они имеют соленоподобную структуру $\text{Ga}^I [\text{Ga}^{III}\text{X}_4]$. Ga^I -ион может существовать в других солях, таких, как $\text{Ga} [\text{AlCl}_4]$. Расплавленный GaCl_2 проводит ток. Такие галогениды принимают реакции



Соли типа $[\text{GaL}_4][\text{GaCl}_4]$ были получены с донорными молекулами (L) соединений серы, селена и мышьяка.

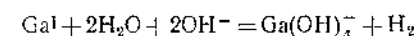
Есть основание считать, что неустойчивый Ga^I принимает важное участие в растворении галлия в кислотах. Это предположение подтверждается стехиометрическим соотношением и тем фактом, что галлий является одним из немногих веществ, восстанавливающих хлорную кислоту



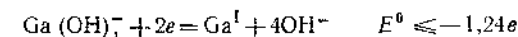
О некотором уменьшении восстановительной способности галлия, растворенного в HCl, уже сообщалось, и рамановские спектры растворов Ga в HCl и HBr подтвердили наличие комплексов Ga^I неопределенного состава [24].

При взаимодействии $\text{Ga} [\text{GaCl}_4]$ и подобных ему солей с водой одновременно с Ga и H_2 образуются осадки, имеющие цвет от оранжевого до черного и обладающие восстановительными свойствами. Установлен [25] состав осадка $\text{GaClOH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; высушивание в вакууме при 100° вызывает превращение его в GaClOH . Последний растворяется в избытке раствора гидроокиси натрия [26]; вначале раствор окрашивается в оранжевый цвет, затем медленно обесцвечивает-

ся с периодом полупревращения $\sim 5,2$ час в 1M NaOH, при этом выделяется водород по реакции первого порядка по отношению к Ga



Установлен потенциал $\text{Ga}^I - \text{Ga}^{III}$ в щелочной среде



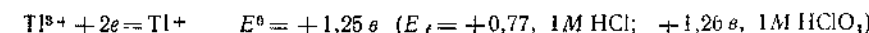
Итак, нет фактов, подтверждающих существование соединений Ga^{II} . Те соединения, для которых стехиометрическое соотношение приблизительно указывает на существование Ga^{II} , содержат группы Ga — Ga и их правильнее отнести к соединениям Ga^{III} , или содержат Ga^I и Ga^{III} в соотношении 1 : 1.

Несмотря на то что соединения низших валентностей индия более устойчивы, чем соединения галлия, они значительно менее изучены. InF_2 , по-видимому, существует, но структура его неизвестна. Известны моногалогениды InCl , InBr и InI . InCl_2 не может существовать в виде самостоятельного соединения, но известен устойчивый In_2Cl_4 с предполагаемой структурой $\text{In}^I_2[\text{In}^{III}\text{Cl}_4]$. In_2O , возможно, является соединением In^I , но его структура неизвестна. Циклопентадиенил индий InC_5H_5 будет рассмотрен ниже вместе с его таллиевым аналогом.

Устойчивые соединения In^I , способные существовать в водных растворах, неизвестны.

18.11. Таллий(I)

Для таллия совершенно устойчиво состояние однозарядного иона. В водных растворах он значительно устойчивее, чем Tl^{III} :



Ион Tl^I не очень чувствителен к изменению pH, хотя чрезвычайно склонен к гидролизу с образованием $\text{Tl}(\text{OH})^{2+}$ и коллоидной окиси при pH 1—2,5; поэтому окислительно-восстановительный потенциал очень зависит от pH, так же как и от присутствия комплексообразующих анионов. Таким образом, как показывает приведенное выше значение потенциала, присутствие ионов Cl^- стабилизирует Tl^{3+} (за счет образования комплекса) в большей степени, чем Tl^+ , и окислительный потенциал снижается.

Бесцветный ион Tl^+ имеет радиус 1,44 Å, сравнимый с радиусами K^+ , Rb^+ и Ag^+ (1,33; 1,48; 1,26 Å), так что его химические свойства напоминают свойства щелочных металлов или иона серебра; в кристаллических солях он обычно имеет координационное число шесть или восемь. Желтая гидроокись термически неустойчива;

при $\sim 100^\circ$ она превращается в черную Tl_2O . Окись галлия и гидроокись легко растворяются в воде, образуя сильнощелочной раствор, способный поглощать углекислоту из воздуха; однако $TlOH$ более слабое основание, чем KOH . Многие соли Tl^I гораздо менее растворимы в воде, чем соответствующие соли щелочных металлов; но, с другой стороны, они весьма подобны им и часто кристаллизуются с ними изоморфно. Примерами таких солей являются нитриды, нитраты, карбонаты, сульфаты, фосфаты, перхлораты и квасцы. Растворы таллия(I) чрезвычайно ядовиты [27], и следовые количества его вызывают выпадение волос.

Сульфат, нитрат и ацетат таллия умеренно растворимы в воде, но галогениды, за исключением хорошо растворимого TlF , ограниченно растворимы в воде. Хромат и черный сульфид Tl_2S , который можно осадить при пропускании сероводорода в слабокислый раствор, плохо растворимы. Хлорид таллия напоминает хлорид серебра своей светочувствительностью, он темнеет на свету. Внедрение галогенидов Tl^I в галогениды щелочных металлов приводит к появлению новых абсорбционных и эмиссионных полос в спектрах вследствие образования комплексов, подобных существующим в растворах, главным образом TlX_2^- и TlX_3^{2-} [28]. Такие кристаллы галогенидов щелочных металлов, активированные таллием, используют в качестве фосфоресцирующих веществ, например в радиометрических сцинтилляционных детекторах. В отличие от хлорида серебра хлорид таллия нерастворим в растворе аммиака.

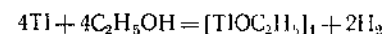
Кроме комплексов с галоген-, кислород- и серусодержащими лигандами, Tl^I образует очень немного комплексов.

Для таллия известны два изотопа: ^{203}Tl и ^{205}Tl (70,48%), оба имеют ядерный спин и сигналы в ЯМР-спектрах легко обнаруживаются для соединений таллия как в растворах, так и в твердом состоянии. В растворах, содержащих Tl^I и Tl^{III} , резонанс в значительной степени зависит от концентрации и от природы присутствующего аниона. Имеются данные, свидетельствующие, что перхлорат таллия хорошо диссоциирует, но соли слабых кислот и $TlOH$ образуют в растворах ионные пары.

Окислительно-восстановительную реакцию $Tl^I \rightarrow Tl^{III}$ интенсивно изучали, она является, по-видимому, двухэлектронным процессом; различные комплексы Tl^{III} в соответствующих условиях (см. стр. 215, ч. 1) могут участвовать в этом процессе.

Известно только одно металлорганическое соединение Tl^I — полимер TlC_5H_5 , осаждающийся при добавлении водного раствора $TlOH$ к циклонептадиену; известно аналогичное соединение для In^I . Изучение структуры показало, что в парообразном состоянии в этих соединениях содержатся *дискретные* молекулы с осью симметрии пятого порядка. Атомы металла расположены над центром кольца, и связь, очевидно, по существу ковалентная [29].

Таллий растворяется в спиртах, образуя алкоголяты



которые обычно жидкие, за исключением кристаллического метилата таллия. Все они тетрамерны, а метилат имеет искажающую кубичес-

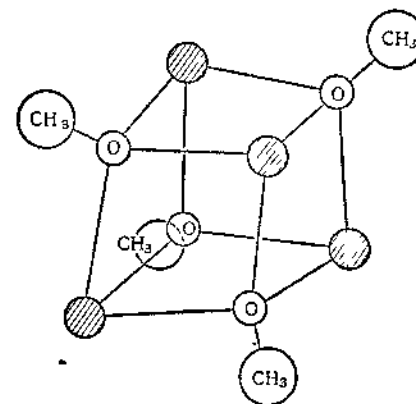


Рис. 18.6 Структура тетрамерного метилата таллия.

кую структуру (рис. 18.6) с атомами Tl и O в вершинах правильных тетраэдров; кислород, таким образом, оказывается четырехкоординированным [30].

Литература

- Bradley D. C., Advances in Chemistry Series № 23, American Chemical Society, and also Progr. Inorg. Chem., 2, 303 (1960).
 Обзор алкоголятов, в том числе алкоголятов элементов III группы.
 Greenwood N. N., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 5, 91 (1963).
 Обзор основных свойств галлия; 310 библиографических ссылок.
 Köster R., Bengel P., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., № 7 (1965).
 Алюминийорганические соединения.
 Lehmkuhl H., Angew. Chem. (Internat.), 3, 107 (1962).
 Обзор комплексных соединений алюминия с органическими лигандами.
 Olah G. A., ed., Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, Wiley, New York, 1963.
 Содержит статьи о кислотах Льюиса, координационных соединениях B, Al и галогенидах Ga. Т. II—IV. Детальный обзор, представляющий интерес главным образом для химиков-органиков.
 Siple H., Palat F., Angew. Chem. (Internat.), 3, 93 (1964).
 Обзор работ, исследующих механизм действия катализаторов типа Циглера, включая алкилы алюминия.
 Stone F. G. A., Chem. Revs., 88, 101 (1957).

- Соотношение устойчивости молекулярных аддуктов элементов III группы, включая бор.
 Surtees J. W., Rev. Pure Appl. Chem., 13, 91 (1963).
 Арилы алюминия.
 Thomas C. A., Безводные хлориды алюминия в органической химии, Reinhold, New York, 1941.
 Willardson R. K., Goering H. I., eds, Compound Semiconductors. Vol. I, Preparation of III-V Compounds, Reinhold New York, 1962.
 Получение и свойства фосфидов, нитридов, арсенидов и т. д. Al, Ga и In.
 Ziegler K., in Sir A. R. Todd, ed., Perspectives in Organic Chemistry, Interscience, New York — London, 1956.
 Применение органических соединений алюминия в синтезах.
 Ziegler K., International Conference on Coordination Chemistry, Chem. Soc., (London), Spec. Publ. № 13 (1959).
 Использование органических соединений алюминия в синтезах.
 Ziegler K. in H. N. Zeiss, ed., Organometallic Chemistry (American Chemical Society Monograph № 147), Reinhold, New York, 1960, p. 194.
 Металлорганические соединения.

- 1a. Drago R. S., J. Phys. Chem., 62, 353 (1958).
- 1b. Connick R. E., Laidler T. N., J. Chem. Phys., 39, 1343 (1963).
2. Aveston J., J. Chem. Soc., 1965, 1158.
3. Heston R. L., Pinner R. A., Walrafen G. E., J. Chem. Phys., 38, 219 (1963).
4. Spiro I. G., Inorg. Chem., 4, 731 (1965).
5. Wallwork S. C., Wormald I. J., J. Chem. Soc., 1965, 1816.
- 6a. Cotton F. A., Johnson B. F. G., Wing R. M., Inorg. Chem., 4, 502 (1965).
- 6b. Petro V. P., Shore S. G., J. Chem. Soc., 1964, 336.
- 6c. Spiro T., Inorg. Chem., 4, 1290 (1965).
7. Shriner V. J., Whittaker D., Fernandez V. P., J. Am. Chem. Soc., 85, 2318 (1963).
8. Breisacher P., Siegal B., J. Am. Chem. Soc., 86, 5053 (1964).
9. Greenwood N. N., Wallbridge M. G. H., J. Chem. Soc., 1963, 3912.
10. Shriver D. F., Parry R. W., Greenwood N. N., Storr A., Wallbridge M. G. H., Inorg. Chem., 2, 867 (1963).
11. Ashby E. C., Brendel G. J., Robinson H. E., Inorg. Chem., 2, 499 (1963).
12. Ehrlich R. и др., Inorg. Chem., 2, 650 (1963); Fraser G. W., и др., J. Chem. Soc., 1963, 3742; Peters F. M. и др., Can. J. Chem., 41, 1051 (1963); Heitsch C. W. и др., Inorg. Chem., 2, 508 (1963).
13. Ehrlich R. и др., Inorg. Chem., 3, 628 (1964).
14. Ashby E. C., J. Am. Chem. Soc., 86, 1882 (1964).
15. Shriver D. F. и др., J. Am. Chem. Soc., 84, 1322 (1962); Greenwood N. N. и др., Inorg. Chem., 2, 1036 (1963); Shriver D. F., Parry R. W., Inorg. Chem., 2, 1039 (1963); Greenwood N. N., Storr A., J. Chem. Soc., 1965, 3426.
16. Allegra G., Perego G., Immirzi A., Makromol. Chem., 61, 69 (1963).
17. Clemens D. F., Brey W. S., Jr., Sisler H. H., Inorg. Chem., 2, 1251 (1963); Felter N. R., Bartocha B., Brinkman F. E., Moore D. E., Can. J. Chem., 41, 1359 (1963).
18. Gerteis R. L., Dickerson R. E., Brown T. L., Inorg. Chem., 3, 872 (1964).

19. Coates G. E., Graham J., J. Chem. Soc., 1963, 233; McDonald T. R. R., McDonald W. S., Proc. Chem. Soc., 1963, 382; Beachley O. T., Coates G. E., Kohnstam G., J. Chem. Soc., 1965, 3248.
20. Natta G., Allegra G., Perego G., Zambelli A., J. Am. Chem. Soc., 83, 5033 (1961).
21. Coates G. E., Mukherjee R. N., J. Chem. Soc., 1963, 229.
- 22a. Beattie I. R., Cocking P. A., J. Chem. Soc., 1965, 3800.
- 22b. Deacon G. B., Green J. H. S., Nyholm R. S., J. Chem. Soc., 1965, 3411.
23. Herzog S., Geisler K., Präkel H., Angew. Chem. (Internat.), 2, 47 (1963).
24. Woodward L. A., Taylor M. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 737 (1965).
25. Brewer F. M. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 322-321 (1963).
26. Corbett J. D., Inorg. Chem., 2, 644 (1963).
27. Christie A., The Pale Horse, Collins, London, 1964.
28. Culbreth R. E., Scott A. B., Inorg. Chem., 3, 1383 (1964).
29. Shibata S., Bartell L. S., Givens R. M., Jr., J. Chem. Phys., 41, 717 (1964).
30. Dahl L. F. и др., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 357 (1962).

IV ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ: Si, Ge, Sn, Pb

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

19.1. Общая характеристика группы и стереохимия

Общая тенденция изменения свойств элементов от электроотрицательного к электроположительному характеру с увеличением порядкового номера, обнаруживающаяся в нескольких группах периодической системы, с удивительной ясностью проявляется в IV группе. Углерод — типичный неметалл; кремний фактически также неметалл, германий — металлоид, а олово и особенно свинец — металлы. Вряд ли найдется более наглядный пример огромного различия свойств элементов одной группы, сопровождающегося довольно плавным усилением металлических свойств. Химия кремния лишь немного напоминает химию углерода. Некоторые свойства элементов IV группы приведены в табл. 19.1.

Таблица 19.1

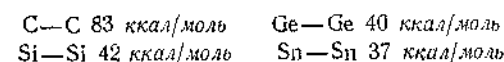
Некоторые свойства элементов IV группы

Элемент	Электронная конфигурация	Потенциал ионизации, эв				Электроотрицательность ^а	Ковалентный радиус ^б , А
		первый	второй	третий	четвертый		
C	[He] 2s ² 2p ²	11,264	24,376	47,864	64,476	2,50	0,77
Si	[Ne] 3s ² 3p ²	8,149	16,34	33,46	45,13	1,74	1,17
Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	7,88	15,93	34,23	45,7	2,02	1,22
Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	7,332	14,63	30,6	39,6	1,72	1,40 ^в
Pb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	7,415	15,03	32,0	42,3	1,55	1,54 ^г

^а В соответствии с данными Олдред и Рохова.^б Тетраэдрические, т. е. sp³-радиусы.^в Ковалентный радиус Sn^{II} равен 1,63 А [8].^г Ионный радиус Pb²⁺ равен 1,21 А.

Тенденция к образованию цепей из атомов изменяется до некоторой степени незакономерно, но эту нерегулярность можно объяс-

нить в равной мере как неполнотой сведений, так и присущими этим элементам свойствами. Кремний образует ряды гидридов Si_nH_{2n+2} и галогенидов Si_nX_{2n+2}, (X=Cl, F), содержащих связи Si—Si; для германия же известны только гидриды со связями Ge—Ge. Для олова гидриды или галогениды с цепями атомов неизвестны, но существуют обширные ряды соединений (R₂Sn)_n, которые могут быть как циклическими, так и линейными (в обоих случаях вид конечных звеньев не установлен). Для свинца соединения со связями Pb—Pb неизвестны, но в сплавах, таких, как Na₄Pb₄ и Na₄Pb₆, как будто бы существуют отдельные многоатомные анионы свинца, и было высказано мнение [1], что ion Pb₄²⁻ имеет структуру, аналогичную структуре Bi₄³⁻ в «моноклориде висмута» (стр. 352). В целом склонность к образованию цепей из атомов уменьшается в ряду: C>>>Si>Ge≈Sn>>>Pb. Это общее, если не вполне полное, изменение склонности к образованию цепей можно частично объяснить уменьшением прочности связей C—C, Si—Si, Ge—Ge, Sn—Sn и Pb—Pb. Полагают, что энергии этих связей имеют следующие значения:



Как видно из табл. 19.2, прочность простых ковалентных связей между атомами элементов IV группы и прочность их связей с другими атомами понижается при переходе в группе сверху вниз; следует отметить, что в некоторых случаях при переходе от C к Si прочность связей вначале возрастает, а затем все же падает.

Таблица 19.2

Средние энергии связей

Элемент IV группы ^а	Энергии связей, ккал/моль						
	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	99	83	116	79	66	57	82
Si	70	69	129	86	69	51	88
Ge	74	71		85	68	50	
Sn	71	68		82	65	47	

^а Данные получены главным образом для соединений типа MX₄, которые нестабильны или не существуют, если M=Pb.

Эти энергии, конечно, не отражают легкости гетеролитического разрыва связей, наблюдающегося в химических реакциях; так, несмотря на высокие значения энергий связей Si—Cl или Si—F, соединения, содержащие такие связи, довольно реакционноспособны.

Так как решающим фактором является распределение зарядов в связи, то для объяснения различной реакционной способности по отношению к нуклеофильным реагентам необходимо рассмотреть степень ионности связи. Так, связи Si—Cl , хотя они и прочнее, намного более реакционноспособны, чем связи Si—C , они более полярны, $\text{Si}^{\delta+}\text{—Cl}^{\delta-}$, что делает кремний более чувствительным к нуклеофильной атаке такими агентами, как OH^- .

При рассмотрении табл. 19.1 можно заметить, что электроотрицательность sp^3 -гибридизованных элементов уменьшается не монотонно, как этого можно было ожидать по аналогии с той закономерностью, которая обычно наблюдается в группах. Различными методами был установлен следующий порядок изменения электроотрицательности $\text{C} > \text{Ge} > \text{Si} \approx \text{Sn} > \text{Pb}$. Аналогичные аномалии наблюдаются и для элементов III группы. Такой порядок чередования следует объяснять эффектом заполнения сначала d -, затем f -подуровней переходных элементов и лантанидов: эти d - и f -электроны экранируют валентные электроны s атомов элементов, следующих за переходными элементами и лантанидами.

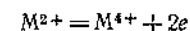
Некоторые химические свойства элементов IV группы подтверждают приведенный выше ряд, хотя хорошей корреляции свойств этих элементов при помощи одной лишь электроотрицательности и не следует ожидать, поскольку химическое поведение элемента зависит от множества факторов.

Однако можно заметить, что Zn в соляной кислоте восстанавливает до гидридов только галогениды германия. Это свидетельствует о том, что германий характеризуется большей электроотрицательностью, чем кремний или олово. Этот факт можно подтвердить и тем, что 15%-ный раствор NaOH не оказывает воздействия на GeH_4 или SnH_4 , тогда как SiH_4 быстро гидролизует водными растворами, содержащими следы OH^- -ионов. Это соответствует тому представлению (хотя и не обязательно указывает), что связи Ge—H и Sn—H или неполярны, или имеют положительный заряд на атоме водорода. Заметим, наконец, что галогениды германия гидролизуются лишь медленно и эта реакция обратима.

Состояние со степенью окисления II. Наличие соединений с низкой степенью окисления указывает на то, что в образовании связи со стороны атома участвует менее четырех электронов. Хотя *степень окисления* углерода в CO обычно считают равной двум, но это лишь формально, так как атом углерода использует для образования связи больше двух электронов. Устойчивые соединения с валентностью углерода, действительно равной двум, неизвестны (см. ниже); то же можно сказать и о кремнии. Однако соединения со степенью окисления свинца, равной двум, являются устойчивыми, и они преобладают в химии свинца. Все соединения R_2Sn (за исключением случая, когда $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) в действительности являются соединениями Sn(IV) , и в

них имеются связи Sn—Sn , хотя истинные соединения Sn(II) также известны. Данные табл. 19.1 ясно показывают, что этот факт нельзя объяснить исключительно с точки зрения величин потенциалов ионизации, так как они фактически одинаковы для всех элементов IV группы; комплексы «инертной пары» также не является переносимой, так как известно, что несвязывающие электроны не являются инертными в стереохимическом смысле, так, например, SnCl_2 представляет собой искаженный ψ -тетраэдр и является донором.

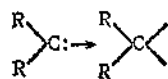
Другими факторами, несомненно влияющими на относительную устойчивость различных степеней окисления, являются энергия прототирования и прочность связи ковалентных соединений и энергия решетки ионных соединений. Рассматривая сначала первый фактор, можно довольно легко понять, почему состояние со степенью окисления, равной двум, становится устойчивым, если учесть, что энергии связей M—X обычно понижаются в ряду $\text{Si—X, Ge—X, Sn—X, Pb—X}$ (?). Обращаясь к схеме энергии прототирования для метана (стр. 87, ч. I), можно заметить, что фактором, обеспечивающим устойчивость CH_4 относительно распада на $\text{CH}_2 + \text{H}_2$, несмотря на высокую энергию прототирования, необходимую для образования CH_4 , является большая прочность связей C—H и тот факт, что в CH_4 на две такие связи больше, чем в CH_2 . Таким образом, если имеется ряд реакций $\text{MX}_2 + \text{X}_2 \rightarrow \text{MX}_4$, в котором энергии связей M—X понижаются с увеличением порядкового номера M , то, очевидно, возможно, что энергия, выделяющаяся при образовании таких связей M—X , может стать слишком небольшой, чтобы компенсировать энергию прототирования $\text{M}^{II} \rightarrow \text{M}^{IV}$, и соединения MX_2 становятся более устойчивыми. Для ионных соединений дело обстоит не столь просто, так как размер (реальный или гипотетический) ионов M^{II} и M^{IV} будет возрастать при переходе от верхних членов группы к нижним и возможно, что разница в величинах энергий решеток не будет больше способствовать образованию M^{4+} по сравнению с M^{2+} , поскольку значительная часть энергии расходуется на процесс



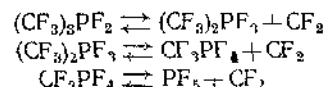
Конечно, существует немного соединений MX_2 и MX_4 , которые можно считать чисто ковалентными или ионными (почти определенно не существует ионных соединений MX_4), так что приведенные выше положения являются весьма упрощенными.

Несмотря на то что соединения C^{II} не удалось выделить, известно много органических реакций, в которых в качестве промежуточных соединений принимают участие *карбены*, например $:\text{CH}_2$, $:\text{CF}_2$ и др. Устойчивые соединения других элементов со степенью окисления, равной двум, можно рассматривать в качестве карбенотипных в том смысле, что они в молекуле имеют свободную пару электронов и вступают в реакции, характерные для карбенов, и их

молекула образует две новые связи с каким-либо элементом, например



Описаны [2] некоторые неорганические реакции дифторкарбена, получаемого при нагревании $(CF_3)_3PF_2$



CF_2 полимеризуется с образованием C_2F_4 и C_2F_6 или взаимодействует с I_2 , HCl и O_2 с образованием соответственно CF_2I_2 , HCF_2Cl и COF_2 .

Устойчивость состояния со степенью окисления, равной двум, для более тяжелых элементов IV группы частично можно объяснить рассмотренными выше факторами, частично же тем, что большая реакционная способность карбенов, возможно, обусловлена легкостью sp -гибризации свободной пары электронов у меньшего по размеру атома углерода.

Образование кратных связей. Образование кратных $p\pi$ -связей не характерно для кремния, германия, свинца и олова, углерод проявляет ярко выраженную способность к образованию таких связей. Поэтому существуют такие обширные классы соединений, как олефины, кетоны, имиды и другие, не имеющие аналогов среди соединений кремния и более тяжелых элементов IV группы. Существуют соединения с аналогичным стехиометрическим составом, например CO_2 и SiO_2 , $(CH_3)_2CO$ и $(CH_3)_2SiO$, но структуры этих соединений совершенно различны. Так, при дегидратации силанола $R_2Si(OH)_2$ образуется не кетон, а силикон $(R_2SiO)_n$ и дисилоксан $R_2Si(OH)-O-Si(OH)R_2$.

Однако есть довольно веские основания полагать, что некоторые связи кремния, особенно с кислородом и азотом, проявляют характер двойной $d\pi$ — $p\pi$ -связи. Об этом уже упоминалось ранее (стр. 159) при рассмотрении соединения $N(SiH_3)_3$. Существование кратных связей подобного характера подтверждается, например, наличием очень больших валентных углов в силоксанах, значительно меньшей основностью $O(SiH_3)_2$ по сравнению с $O(CH_3)_2$ [3] и большей кислотностью и наличием водородных связей в таких силанолах, как $(CH_3)_3SiOH$, по сравнению с $(CH_3)_3COH$, последнее можно объяснить образованием π -связи между Si и O, осуществляемым одной из двух неподеленных пар электронов атомов кислорода силанола и $3d$ -орбиталями атома кремния, подобно тому как это происходит в имине $R_2C=N-N$. Тот факт, что у атома кислорода

все еще остается одна неподеленная пара электронов, согласуется с тем, что *основность* силанола лишь немного ниже основности спирта, несмотря на ярко выраженный кислотный характер. Имеются прямые доказательства укорочения связи вследствие π -связывания, например, в II_3SiNCS [4]. Недавно проведенные исследования [5] показали, что аналогичное трисилилану соединение фосфора $P(SiH_3)_3$ имеет плоский скелет, что подтверждает образование $p\pi$ — $d\pi$ -связей между атомами кремния и фосфора. Такое π -связывание между атомами двух элементов второго периода не могло быть предсказано заранее.

Способность использовать d -орбитали для образования π -связи как будто уменьшается при переходе от Si к Ge, так как в $O(GeH_3)_2$ и $S(GeH_3)_2$ группы $Ge-O-Ge$ и $Ge-S-Ge$ изогнуты очень сильно [6], тогда как угол $Si-O-Si$ в $O(SiH_3)_2$ равен приблизительно 150° [3]. Связи $Ge-X$ укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов, по-видимому, несколько меньше, чем связи $Si-X$ [7], укороченность связей, вероятно, обусловлена отчасти $p\pi$ — $d\pi$ -связыванием. Дальнейшее доказательство ослабления или отсутствия $p\pi$ — $d\pi$ -связи у элементов, расположенных в группе ниже кремния, следует из способности присоединить протон аминами $N(SiMe_3)_3$, $N(GeMe_3)_3$ и $N(SnMe_3)_3$, указывающей на их слабую основный характер. В то время как соединения кремния фактически не проявляют основного характера, соединения германия являются таковыми же основными, как органические амины, и соединения олова являются *более* сильными основными, чем органические амины [8]. Электронные спектры фенилсиланов свидетельствуют, что SiH_3 -группы способны оттягивать электроны бензольного кольца на пустые $3d$ -орбитали [9].

Несмотря на то что подобная дискуссия выходит за пределы данной книги, все же можно отметить, что изучение механизма замещения у тетраэдрически координированного атома кремния также дает некоторые доказательства участия d -орбиталей в образовании связей. Так, энергия, необходимая для достижения переходного состояния в реакциях замещения, протекающих с образованием пятикоординационного промежуточного соединения, оказывается меньше, чем следовало бы ожидать, если бы d -орбитали кремния не участвовали в образовании связей.

Стереохимия. В табл. 19.3 приведены стереохимические свойства соединений IV группы. Для кремния наиболее важна степень окисления, равная четырем, поэтому соединения кремния почти всегда имеют тетраэдрическую координацию, хотя иногда они и могут быть октаэдрическими. Для других элементов $Ge-Pb$ относительно значение октаэдрической координации возрастает. Известны также некоторые пятикоординационные соединения, такие как аддукты $(CH_3)_3SnX$, с различными основаниями Льюиса, а

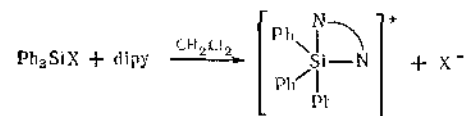
Таблица 19.3

Степень окисления и стереохимия элементов IV группы

Степень окисления	Координационное число	Геометрическая модель ^a	Примеры
Si ⁰ Ge ^{II} , Sn ^{II} , Pb ^{II}	6	Октаэдр	Sidipy ₃
	2	ψ-Тригональная ^a (угловая)	SnCl ₂ (г), Pb(C ₂ H ₅) ₂ , GeF ₂
	3	ψ-Тетраэдр (пирамида)	SnCl ₂ ·2H ₂ O, SnCl ₃ ⁻ , SnCl ₂ (тв), GeF ₂
	4	ψ-Тригональная бипирамида	Pb ^{II} в Pb ₃ O ₄
	5	ψ-Октаэдр	SnO (темно-синяя форма)
	6	Октаэдр	PbS (типа NaCl), GeI ₂ (типа CaI ₂)
Si ^{IV} , Ge ^{IV} , Sn ^{IV} , Pb ^{IV}	7	Комплекс ^b	[SC(NH ₂) ₂] ₂ PbCl
	4	Тетраэдр	SiO ₄ (силикаты, SiO ₂), SiS ₂ , SiCl ₄ , PhMe ₃ , GeH ₄
	5	Тригональная бипирамида	Me ₃ SnClpy, Me ₃ SnX (X = F ⁻ , AsF ₆ ⁻ , ClO ₄ ⁻)
	5	?	[SiPh ₃ dipy] ⁺
	6	Октаэдр	SiF ₆ ²⁻ , [Si(acac) ₃] ⁺ , SnCl ₆ ²⁻ , GeO ₂ , SnO ₂ (рутил), PbCl ₂ ²⁻ , <i>цис</i> -SnCl ₄ (OPCl ₂) ₂ , SnF ₄ , <i>транс</i> -GeCl ₄ py ₂ , Pb ^{IV} в Pb ₃ O ₄
	8 (?)	?	Sn(NO ₃) ₄ , [Sn(ox) ₄] ⁴⁻ , Pb(O ₃ CMe) ₄

^a ψ означает, что координационное положение занято свободной парой электронов.^b См. Acta Cryst., 12, 727 (1959).

также соединения «иона силикония» [10 a], образующиеся при взаимодействии Ph₃SiX (X=I или Br) с 2,2'-дипиридом:



Установлено, что тетраэдрические соединения Si и Ge и октаэдрические соединения Si являются оптически активными, например Si(Me)(Ph)(Et)(C₆H₅COOH), GeH(Me)(Ph)(α-нафтил), а также [Si(acac)₃]⁺.

Известно, что пара электронов, не участвующая в образовании связей у Ge^{II} и особенно у Sn^{II}, оказывает существенное влияние

на стереохимию соединений этих элементов [106]. Так, в темно-синей форме SnO каждый атом олова окружен пятью атомами кислорода, расположенными приблизительно в вершинах октаэдра. Шестая вершина, вероятно, занята свободной парой электронов. Такая структура получила название ψ-октаэдрической. В SnCl₂, SnS, SnSe (орторомбическая форма), SnCl₂·2H₂O, K₂SnCl₄·H₂O и SnSO₄ имеются ψ-тетраэдрические группировки, содержащие атомы в трех вершинах тетраэдра и свободную пару электронов в четвертой вершине. Так, SnCl₂·2H₂O состоит из пирамидальных молекул SnCl₂OH₂, вторая молекула воды не является координированной (она легко отщепляется при 80°), тогда как K₂SnCl₄·H₂O действительно состоит из ψ-тетраэдрических ионов SnCl₃⁻ и Cl⁻-ионов. Известны [11] ψ-тетраэдрический ион SnF₃⁻ и Sn₂F₅⁻-ион [12], состоящий из двух SnF₃⁻-ионов, связанных атомом F. Другие соединения Sn^{II}, такие как SnCl₂ или SnS, являются трехкоординационными, но имеющими мостиковые группы между атомами металла.

ЭЛЕМЕНТЫ

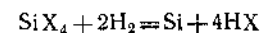
19.2. Распространение в природе, выделение и свойства

Кремний по распространению в земной коре стоит на втором месте после кислорода (~28 вес. %) и входит в состав огромного множества силикатных минералов. Германий, олово и свинец — довольно редкие элементы (~10⁻³ вес. %), но они хорошо известны, так как имеют очень важное значение в технике и довольно легко извлекаются из природного сырья (олово, свинец).

Кремний обычно получают восстановлением SiO₂ углем или CaC₂ в электрических печах. Аналогично германий получают восстановлением двуокиси углем или водородом. Кремний и германий используют в качестве полупроводников, особенно в транзисторах. Для этих целей необходимы чрезвычайно чистые металлы, вследствие чего разработаны специальные методы их получения. Различные методы получения высокочистого кремния могут отличаться в деталях, но обычно придерживаются следующей общей схемы:

1. Обычный «химически чистый» кремний превращают при непосредственном взаимодействии в галогенид или SiCl₃H. Затем очищают фракционной перегонкой (от B, As и т. д.) в кварцевом аппарате.

2. SiX₄ используют для получения свободного кремния восстановлением водородом в горячей трубке или на горячей проволоке (если X=Cl или Br)



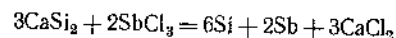
или прямым термическим разложением на нагретой проволоке (если $X=I$). Очень чистый кремний можно получить термическим разложением силана.

3. Чистый кремний можно превратить в «особо чистый» (содержание примесей $<10^{-9}$ ат. %) методом зонной плавки. В этом процессе один конец кремниевого стержня нагревают, так что образуется узкая зона расплава кремния. Так как примеси более растворимы в расплаве, чем в твердом веществе, они концентрируются в расплаве, и затем расплавленную зону заставляют медленно продвигаться вдоль стержня кремния вслед за движением нагревателя. Таким образом примеси переходят в другой конец стержня. Процесс можно повторять. Очищенный конец стержня затем отрезают.

«Особо чистый» германий можно получить аналогичным способом. Хлорид германия очищают фракционной перегонкой, гидролизуют до GeO_2 , затем двуокись восстанавливают водородом и полученный металл очищают методом зонной плавки.

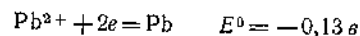
Олово и свинец извлекают из их руд разными способами, обычно восстановлением их оксидов углем. Дальнейшая очистка заключается в растворении металла в кислоте и электролитическом выделении его из раствора.

При обычных условиях кремний почти не реакционноспособен. Он взаимодействует с галогенами с образованием тетрагалогенидов, со щелочами — с образованием силикатов. С кислотами, за исключением плавиковой, кремний не реагирует; вероятно, устойчивость SiF_6^{2-} -иона создает для этого необходимые условия. Высокореакционноспособный кремний получают реакцией



Такой кремний, например, реагирует с водой, образуя SiO_2 и водород. Полагают, что эта аллотропная форма кремния подобна графиту, но до сих пор нет доказательств правильности этих предположений. Считают, что повышенная реакционная способность может быть обусловлена состоянием максимальной дисперсности, подобно определенным реакционноспособным формам углерода.

Германий похож на кремний, но несколько более активен. Он растворим в концентрированных растворах серной и азотной кислот. Олово и свинец еще более реакционноспособны: они растворимы в некоторых кислотах, быстро взаимодействуют с галогенами, медленно реагируют с холодными растворами щелочей, но с горячими — быстро, образуя стannаты и плumbиты. Свинец часто обнаруживает большую устойчивость и пассивность, чем это можно ожидать на основании значения его нормального потенциала

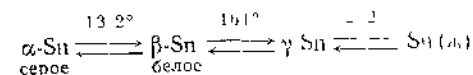


Низкую реакционную способность свинца можно объяснить высоким перенапряжением водорода, а также в некоторых случаях образованием нерастворимой поверхностной пленки. Поэтому свинец нерастворим в разбавленном растворе серной кислоты и концентрированной соляной кислоты.

19.3. Аллотропные формы

Кремний и германий обычно встречаются лишь в одной структурной форме, которая подобна алмазу. Недавно при использовании очень высоких давлений была получена более уплотненная модификация кремния. Эта модификация (плотность $2,55 \text{ г/см}^3$ по сравнению с $2,33 \text{ г/см}^3$ обычного кремния) имеет кубическую решетку, содержащую искаженный тетраэдр с длинами связей $2,30$ и $2,39 \text{ \AA}$ (вместо $2,35 \text{ \AA}$ в обычном кремнии). Плотная модификация германия имеет тетрагональную решетку и обладает подобной же структурой. Структура графита встречается лишь у углерода: это можно объяснить тем, что такая структура требует образования sp^2 — sp^2 -связей, а кремний и германий не способны к их образованию.

Олово имеет три кристаллические модификации со следующими температурами равновесных взаимных переходов



α -Олово, или серое олово (при 20° плотность $5,75$), имеет структуру алмаза. Эта форма нестабильна выше $13,2^\circ$ и превращается в β -олово, или белое олово (при 20° плотность $7,31$), которое имеет металлическую природу, как и γ -олово. В металлических формах существует искаженная плотная упаковка атомов металлов. Приближение к идеальной плотной упаковке объясняет значительно большую плотность β -металлической модификации по сравнению с модификацией типа алмаза.

Свинец, обладающий наиболее ярко выраженным металлическим характером из всех элементов IV группы, существует только в виде металлической формы с плотной кубической упаковкой. Это отражает то положение, что для свинца степень окисления два более характерна, чем четыре, а также, что связь $Pb-Pb$ имеет относительно низкую прочность.

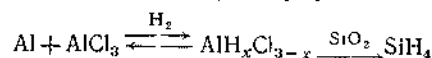
СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

19.4. Гидриды

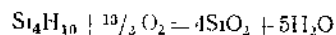
В то время как для углерода стехиометрически подобные алканы C_nH_{2n+2} существуют без ограничения числа n , гидриды кремния и германия образуют ограниченные ряды до Si_6H_{14} и Ge_8H_{20} соответственно, что связано с непрочностью связи элемент — элемент. Насколько известно, все они имеют структуру с тетраэдрическим расположением связей относительно атомов элемента.

Силаны можно получить взаимодействием силицида магния с растворами серной или фосфорной кислот. Mg_2Si легко образуется при нагревании смеси кремния и магния без доступа воздуха. В результате такого взаимодействия образуется с 25%-ным выходом смесь приблизительного состава: 40% SiH_4 , 30% Si_2H_6 , 15% Si_3H_8 , 10% Si_4H_{10} , 5% Si_5H_{12} и Si_6H_{14} ; в виде следов могут присутствовать более высокие члены ряда. Силаны можно разделить фракционной перегонкой или методом газожидкостной хроматографии; последний метод позволяет разделять изомеры [13].

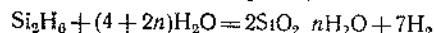
Моносилан (т. кип. -112°) удобно получать действием литий-алюминийгидрида на тетрагидрид кремния. Высокоочищенный моносилан с 80%-ным выходом можно также получить непосредственным гидрированием [14] SiO_2 и силикатов при 400 ат и 175° в эвтектической смеси $NaCl - AlCl_3$ (т. пл. 120°), содержащей металлический алюминий. Полагают, что неустойчивый алюминийхлорид образуется в качестве промежуточного соединения. $SiCl_4$ можно также непосредственно прогидрировать:



Важными физическими и химическими свойствами силанов являются следующие: все они бесцветны, температуры их кипения плавно возрастают с увеличением молекулярного веса, так что трисилан Si_3H_8 является уже жидкостью при комнатной температуре. Все они очень реакционноспособны, самопроизвольно воспламеняются на воздухе, например



Они устойчивы в нейтральной и кислой средах, но в присутствии оснований, даже их следов от стенок стеклянных сосудов, очень легко гидролизуются по схеме, обычной для соединений, содержащих гидридный водород (электроотрицательность водорода выше, чем кремния; аналогично гидролизуются бораны):



Силаны — сильные восстановители. С галогенами при комнатной

температуре они взаимодействуют со взрывом, но в присутствии AlX_3 возможно замещение водорода бромом или хлором с образованием галогеносиланов, таких, как SiH_3Cl . Легкость термического разложения силанов возрастает с ростом числа Si—Si-звеньев, поэтому высшие силаны разлагаются, а SiH_4 и Si_2H_6 при комнатной температуре совершенно устойчивы.

Известно большое число разнообразных алкил- и других замещенных силанов, подробно изучены соединения кремния, содержащие SiH_3 -группы.

Реакционная способность Si—H-связи по отношению к воде и кислороду остается постоянной, в каком бы соединении она ни содержалась. В отличие от C—H-связи (C—H) полярность Si—H-связи имеет иной характер распределения зарядов (Si^+H^-) и соответственно по-иному реагирует.

По своим общим свойствам **германы** подобны силанам. Моногерман (т. кип. -90°) получают почти с количественным выходом при взаимодействии борогидридов щелочного металла с кислым раствором GeO_2 ; при этом образуются также небольшие количества Ge_2H_6 и Ge_3H_8 [15]. Германоалкил можно получить при $30-35^\circ$, например из CH_3GeBr_3 . Германы вплоть до Ge_5H_{20} получают из GeH_4 при высоком давлении и электрическом разряде. Германы воспламеняются труднее, чем силаны, но они быстро окисляются кислородом до GeO_2 и H_2O , причем легкость окисления растет с увеличением молекулярного веса. Германы также менее склонны к гидролизу, чем силаны, так, моногерман устойчив даже по отношению к ~30%-ному раствору щелочи. Известны [16 а] также смешанные гидриды Si—Ge.

Для олова и свинца известны только SnH_4 , Sn_2H_6 [16 б] и PbH_4 . SnH_4 можно получить взаимодействием $SnCl_4$ с раствором $LiAlH_4$ в эфире при -30° . SnH_4 — газ, медленно разлагающийся при комнатной температуре и очень быстро при $\sim 150^\circ$. Он устойчив по отношению к 15%-ному раствору $NaOH$ и разбавленным растворам кислот, взаимодействует с окислителями, такими, как $HgCl_2$. Плюмбан изучен мало. Он образуется в небольших количествах при кислотном гидролизе сплава $Mg-Pb$ или при катодном восстановлении растворов солей свинца. Несмотря на то что простейшие гидриды этих элементов неустойчивы, известны сравнительно устойчивые алкилпроизводные гидридов олова и свинца R_nMH_{4-n} ; их получают взаимодействием соответствующих хлоридов с $LiAlH_4$.

19.5. Галогениды

Известны все галогениды элементов IV группы, за исключением $PbBr_4$ и PbI_4 . Кремний, кроме того, образует ряд галогенидов, содержащих цепи из атомов кремния; высшим соединением такого типа

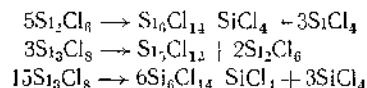
с фтором, бромом и иодом является Si_2X_6 , но с хлором могут быть получены соединения вплоть до $\text{Si}_6\text{Cl}_{11}$. Только один галогенид с цепью из атомов известен для германия Ge_2Cl_6 ; аналогичные соединения олова и свинца не были получены. Известны смешанные галогениды, такие, как SiF_3I , SiCl_2Br_2 , SiFCl_2Br . SiFClBrI энантиоморфен и никогда не был получен.

Безрезультатность попыток получения PbBr_4 и PbI_4 можно объяснить неспособностью Br_2 и I_2 окислить $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Pb(IV)}$ или, что эквивалентно, восстанавливающей силой ионов Br^- и I^- . Даже PbCl_4 следует хранить при низкой температуре для предупреждения его разложения на PbCl_2 и Cl_2 .

Галогениды кремния, за исключением SiF_4 , мгновенно и нацело гидролизуются с образованием кремниевой кислоты. GeCl_4 и GeBr_4 также гидролизуются, но в 6—9 М растворе кислоты в равновесии участвуют такие частицы, как $[\text{Ge}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]^{2-}$, и из сильноокислых растворов можно выделить тетрагалогениды германия. Хлориды Sn(IV) и Pb(IV) также гидролизуются только частично, за исключением разбавленных растворов, известно, что в присутствии избытка кислоты образуются комплексные ионы SnCl_6^{2-} и PbCl_6^{2-} .

При взаимодействии тетрафторидов кремния и германия с водой образуются гидратированные окислы, но главным продуктом, а в присутствии избытка плавиковой кислоты единственным продуктом, является SiF_6^{2-} или GeF_6^{2-} . Фторид Sn(IV) представляет собой белое твердое вещество, сублимирующееся при 705° . В этом соединении атом олова октаэдрически координирован четырьмя мостиковыми и двумя немостиковыми атомами фтора. PbF_4 является также солеподобным.

Известны [17a] хлориды кремния общей формулы $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$, где $n=1-6$. Высшие члены этого ряда стали известны относительно недавно; они имеют высокоразветвленные структуры, и их можно получить при помощи приведенных ниже реакций, катализируемых аминами:



Перегонкой $\text{Si}_6\text{Cl}_{14} \cdot \text{SiCl}_4$ можно легко выделить $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$.

При 1150° взаимодействие SiF_4 и Si в свободном виде приводит к образованию газообразного SiF_2 , легко конденсирующегося в пластический полимер $(\text{SiF}_2)_n$; дальнейшее нагревание $(\text{SiF}_2)_n$ ведет к выделению перфторсиланов от SiF_4 до $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$; все они, кроме SiF_4 , самопроизвольно воспламеняются на воздухе [17b].

Только для кремния получен ряд оксогалогенидов типа $\text{Cl}_3\text{SiO}(\text{SiCl}_2\text{O})_n\text{SiCl}_3$ взаимодействием смеси хлора и кислорода с Si

при температуре красного каления; известны также аналогичные оксобромиды. Были изучены члены обоих рядов вплоть до $n=4$. Оксохлориды можно также получать при контролируемом гидролизе SiCl_4 влажным эфиром. Оксохлориды (но не оксобромиды) могут реагировать с этанолом с образованием соединений общей формулы $(\text{EtO})_n\text{SiO}-[\text{Si}(\text{OEt})_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{OEt})_3$. Кроме этих линейных оксогалогенидов, известны также циклические оксогалогениды, такие, как $(\text{SiOX})_4$, в которых имеются восьмичленные кольца чередующихся атомов кремния и кислорода.

При осторожном гидролизе эфирного раствора Si_2Cl_6 можно получить соединения, которые, как полагают, содержат чередующиеся связи $\text{Si}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, например $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{SiCl}_2-\text{SiCl}_3$.

19.6. Кислородные соединения кремния

Двуокись кремния, обычно называемая кремнеземом, встречается в нескольких кристаллических формах, причем все они, за одним исключением (см. ниже), содержат тетраэдрически координированные атомы Si , связанные с атомами кислорода простыми связями, несомненно имеющими до некоторой степени ионный характер. Кристаллографические характеристики и температуры равновесных превращений различных полиморфных форм, устойчивых при давлении 1 атм, приведены на рис. 19.1.

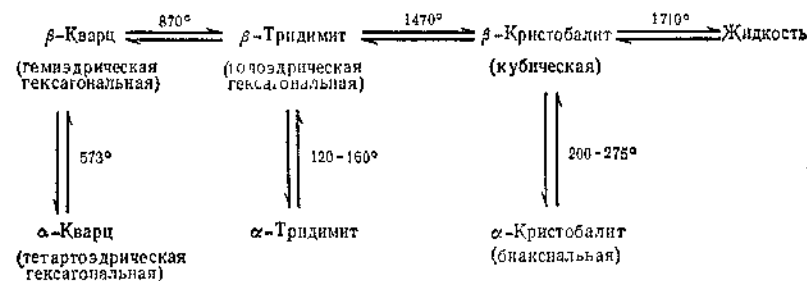


Рис. 19.1. Кристаллографические формы двуоксида кремния, устойчивые при давлении 1 атм

В кристобалите атомы кремния расположены так же, как и в решетке алмаза, с атомом кислорода между каждой парой атомов. В кварце и тридимите имеются спирали, поэтому для этих форм существуют оптические изомеры. Энантиоморфные кристаллы кварца можно легко отличить и разделить механически. Переходы кварца — тридимит — кристобалит сопровождаются разрывом и преобразованием

связей; эти превращения происходят очень медленно и энергии активации их высоки. Таким образом, все три формы кварца встречаются в природе, хотя, конечно, при обычной температуре устойчива только одна форма — α -кварц; другие формы метастабильны. Подобные примеры метастабильности часто встречаются; выше были указаны такие примеры, как алмаз — графит или чистый o - и n -водород и т. д. Взаимные переходы α - и β -форм каждого основного структурного типа происходят без разрыва связей и, следовательно, быстро и при довольно низких температурах.

При медленном охлаждении расплавленной двуокиси кремния или при нагревании любой формы твердой двуокиси кремния до температуры размягчения образуется аморфный стекловидный материал, в действительности являющийся в обычном смысле стеклом, т. е. материалом, не обладающим упорядоченной структурой, а содержащим беспорядочно расположенные полимерные цепи, звенья, слои или трехмерные элементы.

В 1953 г. была получена новая плотная форма кремнезема [18], *коэсит*, образующаяся при высоком давлении (35 *kat*) и высокой температуре (250°), ранее не обнаруживаемая в природе. Коэсит устойчив к воздействию концентрированного раствора HF. Позднее (1960 г.) коэсит был найден в кратере Метеор (Аризона), где он образовался, очевидно, под действием высоких температуры и давления, сопровождающих падение метеорита. При сверхвысоком давлении и температуре (~ 120 *kat* и $\sim 1300^\circ$) была получена еще одна форма кремнезема — *стишовит* [19a], впоследствии также обнаруженная в метеоритном кратере. Химически она более инертна, чем коэсит, а плотность ее на 60% выше плотности кварца. Это объясняется тем, что стишовит имеет структуру типа рутила (ср. GeO_2 , SnO_2 , PbO_2), и кремний, таким образом, является шестикординированным. При нагревании до 1200 и 400° соответственно при давлении 1 *at* коэсит и стишовит превращаются в нормальную форму SiO_2 .

Обычные формы SiO_2 весьма мало реакционноспособны. Они не подвергаются воздействию хлора, брома, водорода, инертны по отношению к большинству кислот и металлов при обычной или слегка повышенной температурах. С фтором, плавиковой кислотой и щелочами, однако, они реагируют.

Силикаты. При сплавлении двуокиси кремния с карбонатами щелочных металлов (1300°) выделяется двуокись углерода и образуется сложная смесь силикатов щелочных металлов. При высоком содержании щелочного металла образуется растворимая в воде смесь, при низком — образующаяся смесь практически нерастворима в воде. В последнем случае появляются, очевидно, очень большие полимерные анионы. В зависимости от концентрации [19б] в растворе силикат натрия гидролизует с образованием моно-, тетра- или более высоких полимеров.

Наши представления о структуре силикатов основаны главным образом на результатах изучения многочисленных природных (и некоторых синтетических) силикатов тяжелых металлов. Основной структурной единицей, характерной для этих соединений, является тетраэдр SiO_4 . Эти тетраэдры могут существовать либо в виде отдельных групп, либо они связаны общими атомами кислорода с образованием небольших групп, небольших циклических групп или бесконечных цепей и слоев.

Простые ортосиликаты. Известно несколько силикатов, содержащих простые одиночные ортосиликат-анионы SiO_4^{4-} . В таких соединениях катион координируется атомами кислорода и в зависимости от координационного числа катиона могут образовываться различные структуры. В фенаките Be_2SiO_4 , и в виллемите Zn_2SiO_4 катионы окружены тетраэдрически расположенными четырьмя атомами кислорода. Известен ряд соединений типа M_2SiO_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , Mn^{2+} или некоторые другие катионы), в которых катионы проявляют преимущественно координационное число, равное шести. В цирконе ZrSiO_4 ион Zr^{4+} является восьмикордиационным, хотя не все расстояния Zr—O одинаковы. Необходимо отметить, что хотя связи M—O, вероятно, более ионные, чем связи Si—O, они все же, без сомнения, имеют некоторую степень ковалентности, поэтому такие вещества не следует рассматривать как ионные соединения в виде $[\text{M}^{2+}]_2[\text{SiO}_4]^{4-}$. Их нужно считать промежуточными между ионными указанного типа и другой крайностью в виде бесконечных гигантских молекул. Известно также несколько других силикатов, содержащих отдельные тетраэдры SiO_4 .

Другие дискретные, нециклические силикат-анионы. Простейшим конденсированным силикат-анионом, образующимся при соединении двух или более тетраэдров SiO_4 путем обобщения атомов кислорода, является пиросиликат-ион $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Такой анион встречается в тортейтите ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), гемиморфите ($\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$) и по меньшей мере еще в трех минералах. Интересно отметить, что для этих соединений [20] угол Si—O—Si изменяется от 131 до 180°.

Циклические силикат-анионы. Известны только два таких иона, а именно $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$. Их структуры схематически приведены на рис. 19.2. Общая формула для всех ионов такого вида должна быть $\text{Si}_n\text{O}_{3n}^{2n-}$. Ион $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ существует в бенитоите ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) и, вероятно, в $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$. Ион $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ существует в берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Цепные анионы. Известны два основных типа таких анионов — *пироксены* и *амфиболы*. Пироксены (рис. 19.3) содержат простую линейную цепь состава $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$, а амфиболы — двойные связанные цепи или ленты состава $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{4n-}$.

Отметим, что общая формула аниона пироксена имеет тот же вид, что и в силикатах с циклическими анионами. Силикаты такого состава очень часто, особенно в старой литературе, называли «метасилика-

таин». В действительности же нет метакремниевой кислоты и отдельных метакремниевых анионов. За исключением нескольких метасиликатов с циклическими анионами, такие соединения содержат бесконечные цепи из анионов. Примерами пироксенов являются энста-

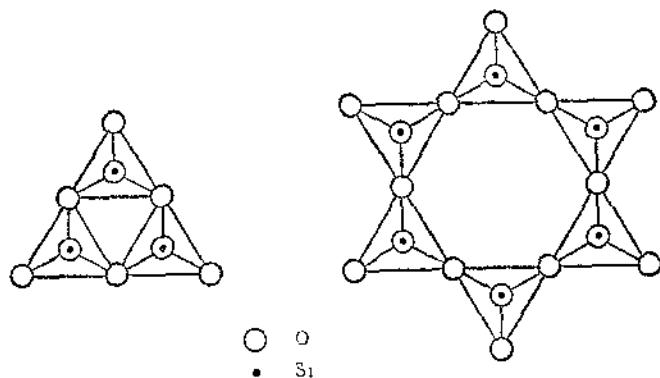


Рис. 19.2. Природные циклические силикат-анионы.

тит MgSiO_3 , диопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ и сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. Последний представляет собой важную литиевую руду. В сподумене вместо двух двухзарядных катионов имеются один однозарядный катион и один трехзарядный катион. Вместе с приведенными выше примерами это является хорошей иллюстрацией известного принципа,

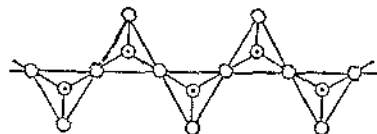


Рис. 19.3. Линейная цепь силикат-аниона.

показывающего, что в довольно широких пределах природа катионов или даже заряды не существенны, если общий положительный заряд достаточен для обеспечения электронейтральности. Это можно легко понять на примере структуры пироксенов, в которых параллельные цепи $(\text{SiO}_3)_n$ связаны лежащими между ними катионами. Очевидно, в таких структурах точное подобие отдельных катионов не особенно важно.

Типичным представителем амфиболов является тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$. Амфиболы почти всегда, хотя это и не совершенно необходимо, содержат несколько гидроксильных ионов, связанных с катионами. За исключением этой особенности, структура

амфиболов подобна структуре пироксенов, и цепи из $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ расположены параллельно и связаны между собой лежащими между ними катионами. По той же причине, что и пироксены, они могут содержать разные катионы.

Вследствие прочности цепей $(\text{SiO}_3)_n$ и $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ в пироксенах и амфиболах и относительно слабой связи цепей между собой можно ожидать, что такие вещества легко расщепляются в направлении, параллельном цепям. Именно такими свойствами обладают асбестоподобные минералы, являющиеся представителями амфиболов.

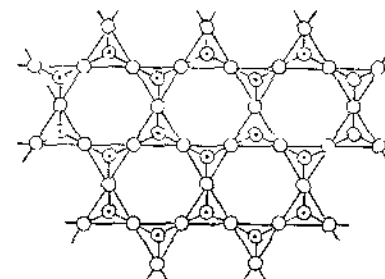


Рис. 19.4. Листовые силикат-анионы.

Бесконечные листовые анионы. Если тетраэдры SiO_4 соединяются в бесконечную двумерную сетку, как показано на рис. 19.4, то минерал имеет эмпирическую формулу $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. Многие силикаты имеют такие структуры, в которых слои связаны между собой лежащими между ними катионами. Как и следовало ожидать, такие соединения способны легко расщепляться на тонкие слои, что подтверждается примером слюды, принадлежащих к силикатам этого типа.

Каркасные минералы. Следующим логическим шагом при переходе от простых ионов SiO_4^{4-} к большим и более сложным структурам должны быть трехмерные структуры, в которых каждый атом кислорода является общим для двух тетраэдров. Эмпирическая формула для таких веществ должна быть простой $(\text{SiO}_2)_n$, т. е. подобной двуокиси кремния. Если, однако, в таких трехмерных каркасных структурах некоторые атомы кремния замещены атомами алюминия, то каркас должен быть отрицательно заряженным, а остальные катионы должны быть равномерно распределены внутри него. Алюмосиликатами такого типа являются полевые шпаты, цеолиты и ультрамарин, которые, за исключением последнего, широко распространены в природе, очень разнообразны и представляют собой полезные природные силикаты. Кроме того, многие синтетические цеолиты можно получить в лаборатории, некоторые из них производят в промышленных масштабах для использования в качестве ионообменников и молекулярных сит. Полевые шпаты являются

главной составляющей изверженных пород и включают такие минералы, как ортоклаз $KAlSi_3O_8$ (формулу ортоклаза можно представить в виде $K[(AlO_2)(SiO_2)_3]$, чтобы указать, что одна четверть тетраэдров SiO_4 заменена на тетраэдры AlO_4) и анортит $CaAl_2Si_2O_8$ или $Ca[(AlO_2)_2(SiO_2)_2]$, в котором имеется равное число тетраэдров AlO_4 и SiO_4 . Ультрамарины являются интенсивно окрашенными силикатами, получаемыми синтетически. Кроме катионов, необходимых для уравнивания отрицательного заряда каркаса

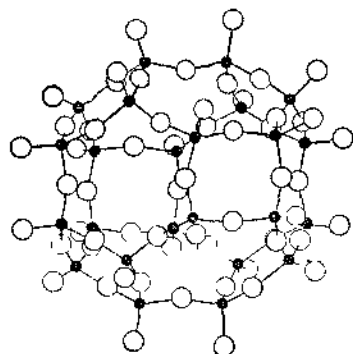


Рис. 19.5 Расположение тетраэдров AlO_4 и SiO_4 , образующих кубооктаэдрические полости в некоторых цеолитах и полевых шпатах.

● Si или Al.

$\{(SiAl)O_2\}$, эти соединения содержат добавочные анионы и катионы, такие, как Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} . Каркас ультрамаринов достаточно открыт, чтобы обмениваться катионами и анионами. Точная причина окраски ультрамаринов не установлена, но, несомненно, этому способствуют некоторые катионы и анионы, и особенно S^{2-} .

Наиболее важными и интересными каркасными силикатами являются цеолиты. Важнейшая характерная особенность их — наличие открытого каркаса $[(Al, Si)O_2]_n$ (рис. 19.5 и 19.6), что позволяет использовать их в качестве: а) ионообменных веществ и б) селективных адсорбентов или молекулярных сит. Известно много природных цеолитов, а некоторые из них получены синтетически; имеется, кроме того, несколько десятков синтетических цеолитов, не встречающихся в природе. Состав их можно выразить общей формулой $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, где n — заряд катиона металла, M^{n+} — обычно Na^+ , K^+ или Ca^{2+} , z — число молей гидратационной воды, которое бывает весьма различным.

Цеолиты обладают катионообменными свойствами; если цеолит с данным катионом A^+ поместить в раствор, содержащий другой катион B^+ , то достигается равновесное распределение катионов каждого вида между цеолитом и водным раствором. Состояние равнове-

сия устанавливается быстро, так как пористая структура цеолита позволяет ионам быстро проникать внутрь, а также выходить наружу. Поскольку всегда один из катионов будет иметь несколько большее сродство к матрице цеолита, чем другой, он будет концентрироваться в цеолите. Природные цеолиты были первыми известными ионообменными веществами. Сейчас с ними успешно конкурируют синтетические ионообменные смолы, которые могут быть и катионитами и анионитами.

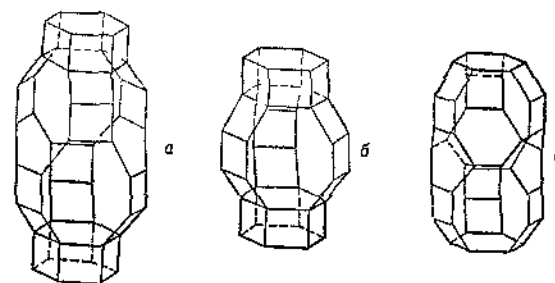


Рис. 19.6. Полости различных размеров в шабазите $(Ca, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$ (а), в гецеллините $(Na, Ca)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$ (б), в эрионите $(Ca, Mg, Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$ (в).

Использование цеолитов в качестве селективных адсорбентов — новое и довольно значительное достижение. Рассмотрим в качестве примера один из синтетических цеолитов, который довольно подробно изучен. При медленной кристаллизации в определенных, строго контролируемых условиях, гель алюмосиликата натрия превращается в кристаллический продукт $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$. Эту гидратированную форму можно использовать в качестве катионита в щелочных растворах. Для получения молекулярного сита гидратную воду удаляют нагреванием до 350° в вакууме. Полученное кристаллическое вещество имеет кубическую симметрию. Тетраэдры AlO_4 и SiO_4 связаны между собой таким образом, что образуют кольца из восьми атомов кислорода на каждой стороне кубической ячейки и неправильные кольца из шести атомов кислорода у каждого угла. В центре элементарной ячейки находится большая полость диаметром $\sim 11,4$ А, связанная с шестью идентичными полостями соседних элементарных ячеек восьмичленными кольцами с внутренним диаметром $\sim 4,2$ А. Кроме того, большая полость связана с восемью малыми полостями (диаметр каждой $\sim 6,6$ А) шестичленными кольцами, образующими отверстия диаметром приблизительно 2,0 А. В гидратированной форме все полости заполнены молекулами воды. В обезвоженном состоянии эти полости могут быть заняты другими молекулами, вступающими в контакт с цеолитом,

в котором таким молекулам обеспечена возможность диффузии сквозь отверстия, связывающие полости. Внутри полостей молекулы могут удерживаться за счет электростатических сил притяжения и вандерваальсовых сил. Таким образом, цеолиты могут удерживать и адсорбировать все молекулы, размер которых достаточно мал, чтобы пропикнуть в полость. Большие молекулы, неспособные проникнуть в полости, цеолит не адсорбирует. Он слабо удерживает очень маленькие молекулы, которые легко пропикают в полости, но также и легко покидают их. Указанный выше цеолит, например, адсорбирует углеводороды с неразветвленными цепями, но не сможет адсорбировать ароматические углеводороды или углеводороды с разветвленными цепями.

19.7. Кислородные соединения германия, олова и свинца

Оксиды и гидроокиси. Оксиды GeO_2 , SnO_2 и PbO_2 — хорошо охарактеризованные соединения. GeO_2 в отличие от SiO_2 существует в двух формах: устойчивая высокотемпературная форма имеет решетку кристобалита [21], другая — решетку рутила; отношение радиусов атомов Ge — О близко к тому значению, при котором теоретически возможен переход от тетраэдрической к октаэдрической координации. SnO_2 существует в виде трех модификаций, из которых наиболее обычной и важной является модификация, имеющая решетку рутила (в минерале касситерите). Давно известно, что гидратированная форма SnO_2 (α -окись), получаемая при медленном низкотемпературном гидролизе соединений Sn(IV), легко растворяется в растворах кислот и оснований, в то время как SnO_2 , полученная высокотемпературным гидролизом или при действии азотной кислоты на металл (β -окись), совершенно инертна. Действительно, как показывает рентгеноструктурное изучение, обе формы имеют структуру рутила с абсорбированной водой, разница в реакционной способности, по-видимому, обусловлена различием в размерах частиц, природой поверхности частиц и т. д. Для PbO_2 известна только структура рутила.

Нет достоверных данных о существовании стехиометрических гидроокисей $\text{M}(\text{OH})_4$, и вещества, представляемые таким образом в старой литературе, лучше записывать в виде $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n может быть приблизительно равно 2, но обычно значение n точно не установлено.

Основность окислов MO_2 возрастает при переходе от верхних членов группы к нижним, и, как можно заметить, SiO_2 проявляет чисто кислотные свойства, основные свойства GeO_2 выражены очень слабо, хотя в концентрированной соляной кислоте она растворяется с образованием тетрахлорида; SnO_2 проявляет амфотерные свой-

ства. В этом отношении PbO_2 изучена недостаточно, так как она довольно инертна.

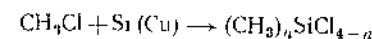
Оксо-анионы. Известны германаты, станнаты и плумбагаты, но эти классы соединений не изучены так тщательно, как силикаты. Как метагерманаты M_2^+GeO_3 , так и ортогерманаты, например Mg_2GeO_4 , можно получить в кристаллическом состоянии, и они имеют структуры, аналогичные структурам соответствующих мета- и ортосиликатов. Так, SrGeO_3 содержит циклический Ge_3O_9 -ион. В разбавленных водных растворах германат-ион существует [22], вероятно, главным образом в виде $[\text{GeO}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$.

Кристаллические станнаты и плумбагаты щелочных металлов можно получить в виде тригидратов, например $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В действительности такие соединения являются не просто гидратированными «мета» станнатами или плумбагатами, а содержат анионы $\text{Sn}(\text{OH})_3^{2-}$ или $\text{Pb}(\text{OH})_3^{2-}$, в которых Sn и Pb октаэдрически окружены шестью OH^- -ионами. Силикаты, содержащие $\text{Si}(\text{OH})_3^{2-}$ -ионы, не известны, но известно несколько таких германатов, например $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$. В последнем соединении атомы Fe и Ge расположены, как в решетке каменной соли, и каждый из них окружен искаженным октаэдром из атомов кислорода.

19.8. Металлорганические соединения

Существует обширный развет химии соединений элементов IV группы с углеродом. Наиболее широко и подробно изучены металлорганические соединения кремния, но некоторые соединения олова и свинца также важны. Несмотря на то что энергия диссоциации связей достаточно высока, соединения кремния более реакционноспособны, чем соединения углерода. Это обусловлено, во-первых, тем, что связь Si—C до некоторой степени полярна Si^+-C^- , так что возможна нуклеофильная атака Si или электрофильная атака C, и, во-вторых, как указано выше, тем, что реакция замещения для кремния облегчается способностью кремния использовать $3d$ -орбитали.

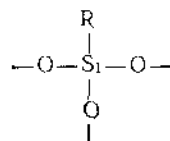
Тетраалкил- и арилсиликоны термически очень устойчивы; так, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ кипит около 530° без разложения. Особую важность представляют реакции гидролиза алкил- и арилгалогенидов кремния. Их можно получать методом Гриньяра из SiCl_4 или в случае метильных производных методом Рохова, при котором метилхлорид пропускают над нагретым кремнием, активированным медью



Галогениды представляют собой жидкости, легко гидролизующиеся водой обычно в инертном растворителе. В некоторых случаях промежуточные *силанолы*, R_3SiOH , $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ и $\text{RSi}(\text{OH})_3$, можно

выделить, но обычно диолы и триолы конденсируются при гидролизе с образованием *силоксанов*, имеющих Si—O—Si-связи. Точная природа этих продуктов зависит от условий гидролиза, и можно получить линейные, циклические и поперечносшитые полимеры с различным молекулярным весом. При контролируемых условиях гидролиз алкилгалогенидов может привести к образованию продуктов с определенными физическими свойствами. Полученные полимеры могут быть жидкими, резиноподобными или твердыми, но все они обладают термической устойчивостью, высокой диэлектрической проницаемостью и устойчивостью к окислению и химическому воздействию.

Примерами простых силоксанов являются $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ и циклические тример или тетрамер $(\text{Et}_2\text{OSi})_{3(или 4)}$; линейный полимер содержит цепи $-\text{SiR}_2-\text{O}-\text{SiR}_2-\text{O}-$, тогда как связанные между собой слои имеют структурную единицу

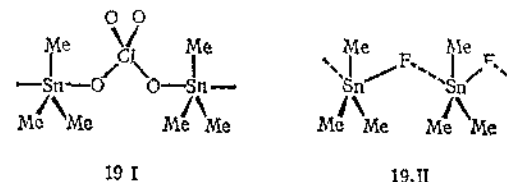


Промышленный полимер «силикон» обычно содержит $\text{R}=\text{CH}_3$, а другие алкильные или фенильные группы можно ввести для получения особых свойств.

Подобные алкил- и арилпроизводные образуют германий, олово и свинец. В этом ряду соединения свинца каждого данного типа являются термически и химически наименее устойчивыми, как и следовало ожидать, вследствие уменьшения прочности и увеличения полярности M—C-связей. Соединения германия не особенно важны, но алкил- и арилпроизводные олова находят некоторое применение в технике.

Необычное явление представляет собой ионизация оловоорганических соединений R_3SnX и R_2SnX , в водных растворах. R_3SnX и R_2PbX образуют продукты присоединения 1 : 1 с различными основаниями Льюиса (см. также ниже тетрагалогениды). Несомненно, эти продукты содержат пятикоординированные тригональные бипирамидальные молекулы [23]; для $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ рт [24] показано, что он имеет структуру с экваториальными метильными группами. Значительные разногласия существовали по вопросу, содержат ли молекулы Me_3SnX плоские ионы Me_3Sn^+ . В то время как соединения, в которых $\text{X}=\text{Cl}$, Br или I, содержат простые тетраэдрические молекулы, кажется весьма вероятным, что в соединениях с такими анионами, как ClO_4^- , F^- , CO_3^{2-} , BF_4^- , NO_3^- , AsF_6^- , олово проявляет координационное число, равное пяти [25]. В некоторых случаях Me_3Sn может быть почти плоским, анионы же являются либо мостиковыми,

либо хелатными (19 I и 19 II). Фториды образуют цепи $\text{Sn}-\text{F}-\text{Sn}$ с различными по длине и нелинейными связями, а цепи связаны между собой вандерваальсовыми силами



19 I

19 II

Перхлораты и нитраты реагируют с аммиаком с образованием солей, содержащих ион $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]^+$, являющийся, вероятно, тригональной бипирамидой. Для диметильных соединений олова $(\text{CH}_3)_2\text{SnX}_2$ в водных растворах известен гидратированный ион $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]^{2+}$, который, подобно $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^+$ и $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^{2+}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$, содержит линейную группу $\text{C}-\text{M}-\text{C}$, он имеет, вероятно, четыре молекулы воды, слабо координированные в экваториальной плоскости [26]. Линейность этих соединений является результатом максимального проявления способности s -орбиталей атомов металла участвовать в образовании связей. Существуют также $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}^+$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SnOH}^+$ ионы, а в щелочных растворах — *транс*- $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_2]^{2-}$ ион.

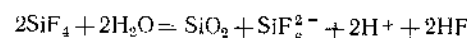
Полученные линейные и циклические оловоорганические соединения довольно многочисленны и устойчивы. Так [27], при сильном действии Na в жидком аммиаке с $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ образуется « $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_n$ », содержащий в главном образе линейные молекулы с цепями из 12—20 (а возможно, и больше) членов, а также по крайней мере одно циклическое соединение $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_6$. Имеют ли цепи разветвления, пока не доказано. Подобные результаты получены и для других алкил- и арилзамещенных [28]. Циклический гексамер и нонамер $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$, циклический пентамер и гексамер $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ и циклический тетрамер (*мет*- C_4H_9) $_2\text{Sn}$ были выделены наряду с линейными соединениями. Уже сообщалось, что концевыми группами в некоторых линейных соединениях являются SnR_2H . Известна структура [29] $[\text{Ph}_2\text{Sn}]_n$, кольца Sn_6 имеют конфигурацию кресла, причем расстояния Sn—Sn имеют приблизительно ту же длину, что и в сером олове.

Наиболее важные органические соединения свинца — тетраметил- и тетраэтилпроизводные, вводимые в качестве антидетонаторов в бензин. Это вязкие ядовитые жидкости, их можно получить взаимодействием алкилхлоридов со сплавом натрия — свинец или электролизом [30] алкилгалогенидов магния в смеси эфиров на свинцовом аноде, на котором анионы алкилов или радикалы образуют алкильные производные свинца.

19.9. Комплексные соединения

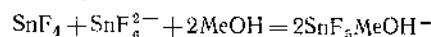
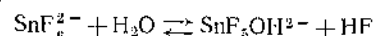
Большинство комплексных соединений элементов IV группы (кроме октаэдрических внутрикомплексных ионов Si и комплексов Ge с β -дикетонами и трополоном Т [31], таких, как SiT_3^+ или $[\text{Ge}(\text{acac})_3]^+$) можно рассматривать образовавшимися из тетрагалогенидов и ионов галогенов — донорных лигандов.

Все четыре элемента образуют галогенидные комплексы SiF_6^{2-} , GeCl_6^{2-} , SnBr_6^{2-} и PbCl_6^{2-} , существующие и в растворах, и в кристаллических солях. Кремний образует только один фторо-комплекс, высокая устойчивость которого обуславливает возможность его получения при неполном гидролизе SiF_4 :



При взаимодействии SiO_2 или силикатов с водными растворами HF образуется ион SiF_6^{2-} .

Хлоро- и фторо-комплексы германия и олова устойчивы как в растворах, так и в кристаллических солях, аналогичные же соединения свинца легко гидролизуются. В щелочных растворах анионы Ge и Sn также гидролизуются. Для фторидных систем [32] методом ЯМР-спектров на ядрах ^{19}F было установлено наличие различных гидроксофторидов, а также комплексов с такими основаниями, как метанол, например



При растворении SnS_2 в избытке S^{2-} образуются тиостаннаты, представляемые в виде SnS_3^{2-} , хотя структура их неизвестна.

Аддукты. Донорные лиганды, содержащие атомы N, O, P или S, образуют продукты присоединения с тетрагалогенидами. В некоторых случаях получены соединения 1:1, например $\text{SiCl}_4\text{NMe}_3$, GeF_4SMe_2 , но неизвестно, являются ли эти твердые вещества солями, как в случае $[\text{H}_3\text{SiNMe}_3]^+ \text{I}^-$, имеют ли они мостиковые атомы галогенов, как в случае аддуктов GeF_4 , или все они пятикоординатные. Ряд продуктов присоединения SnF_4 с пиридином и другими лигандами являются, вероятно, шестикоординационными [33a]. Детальное спектроскопическое изучение продуктов присоединения SnX_4 с замещенными анилинами [33b] (1:1) показало, что кислотные свойства их уменьшаются в ряду $\text{SnCl}_4 \gg \text{SnBr}_4 \gg \text{SnI}_4$. SnCl_4 представляет собой хороший катализатор реакций Фриделя — Крафта.

Многочисленные продукты присоединения 1:2 или продукты присоединения с бидентатными лигандами, такими, как 2,2'-дипиридил или уксусный ангидрид, имеют, очевидно, октаэдрическое [34] строение. Стереохимия зависит от природы лиганда; так, доноры, не вызывающие стерических препятствия, образуют *цис*-комп-

лексы, например *цис*- $\text{SnCl}_4(\text{ацетон})_2$, в противном случае образуются *транс*-комплексы, например, *транс*- $\text{SnCl}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I}_2$.

Установлено, что продуктом присоединения пиридина к SiI_4 является $[\text{SiI}_2\text{py}]^{2+} \text{I}_2^-$.

19.10. Другие соединения

Соединения кремния с азотом. При взаимодействии аммиака и SiCl_4 образуется белый амид $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$, который при нагревании превращается в имид и, наконец, в нитрид кремния Si_3N_4 . Последний существует в двух модификациях, различающихся только последовательностью, в которой плоскости атомов одного сорта связаны в слоистой решетке.

Существует обширная химия соединений со связями Si—N, особенно с органическими группами, связанными непосредственно с Si; примерами таких соединений являются $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, $[\text{CH}_3]_3\text{SiI}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$. Существует также химия подобных соединений со связями Ge—N и Sn—N.

Сульфиды. Дисульфид свинца неизвестен, но остальные элементы при непосредственном взаимодействии их в свободном виде с серой образуют дисульфиды MS_2 . Бесцветные кристаллические соединения кремния и германия гидролизуются водой. Структуры SiS_2 и GeS_2 представляют собой цепи из тетраэдров MS_4 , связанные атомами серы (см. стр. 389). SnS_2 имеет решетку типа CaI_2 , каждый атом Sn окружают шесть соседних атомов S.

Алкоксильные соединения, эфиры и соли кислородсодержащих кислот. Все четыре элемента образуют алкоксильные соединения, например $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, и эфиры, например $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$. Тетраацетат свинца, получаемый взаимодействием уксусной кислоты и Pb_3O_4 или электролитическим окислением растворов Pb^{II} в карбоновых кислотах, используют в органической химии в качестве сильного, но селективного окислителя.

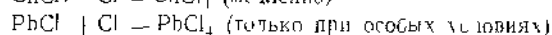
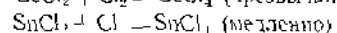
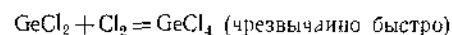
Элементы в состоянии окисления +IV образуют несколько солей кислородсодержащих кислот. Сульфат олова(IV) $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из водных растворов, получаемых окислением растворов сульфата олова(II); сульфат олова(IV) чрезвычайно легко гидролизуются. При непосредственном взаимодействии N_2O_4 и SnCl_4 получают [35a] бесцветный твердый летучий нитрат $\text{Sn}(\text{IV})$. Он реагирует с органическими веществами, причем реакция осуществляется, вероятно, радикалами NO_3 , образующимися при диссоциации его на NO_3 и $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$. Гексанитратный комплекс $\text{Cs}_2[\text{Sn}(\text{NO}_3)_6]$, получающийся при взаимодействии SnCl_4^{2-} с N_2O_4 , также известен, но соответствующие комплексы Ge(IV) и Pb(IV) не получены. Являются ли группы NO_3 хелатными, как в $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, не установлено [35b].

19.11. Соединения низших степеней окисления

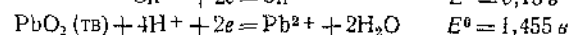
При восстановлении $\text{SiCl}_4 \cdot \text{dipy}$ при помощи Li dipy образуется $\text{Si}(\text{dipy})_3$ [36], представляющий собой черное твердое парамагнитное соединение ($\mu_{\text{эф}} = 1,37 \text{ мВ}$). Его можно формально рассматривать, как октаэдрический комплекс Si^0 (см. однако, разд. 27.8).

Для кремния степень окисления II была идентифицирована только при высокой температуре, эти соединения, по-видимому, неустойчивы при обычной температуре. Так, SiO существует в паре над $\text{Si} + \text{SiO}_2$ при высокой температуре, SiCl_2 и SiS также были обнаружены.

При переходе к нижним членам IV группы соединения элементов со степенью окисления +II становятся все более устойчивыми, что хорошо видно на примере реакции взаимодействия дихлоридов с хлором



Далее, водные растворы олова(II) являются мягкими восстановителями, растворы же свинца(II) не проявляют восстановительных свойств

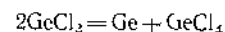


Весьма сомнительно, существует ли Sn^{2+} -ион в сколько-нибудь значительных концентрациях в водных растворах, обычно используемые кислые растворы олова(II) имеют потенциал



Катионная форма олова(II), однако, встречается, ион Pb^{2+} совершенно реально существует как в твердом виде (в PbF_2 , имеет структуру флюорита), так и в растворах.

Германий(II) Галогениды германия(II) — вполне устойчивые соединения. Хлорид можно получить при пропускании пара GeCl_4 над нагретым металлическим германием, на холодных частях прибора накапливается дихлорид. Он, однако, довольно легко диспропорционирует



Диспропорционирование становится ощутимым при 75° , а при 450° дихлорид полностью разлагается. Дихлорид растворим в концентрированных растворах HCl , из которых можно выделить соли CsGeCl_3 и RbGeCl_3 при введении ионов Cs^+ или Rb^+ . Известны также GeBr_2 и GeI_2 , при повышенной температуре оба склонны к диспропорционированию. GeI_2 имеет структуру типа CdI_2 . Фторид получают в виде белого твердого вещества (т. пл. 111°) при взаимодействии

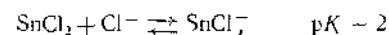
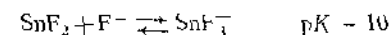
Ge с HF при 200° в бомбе [37]. Его структура, очевидно, подобна структуре SeO_2 (стр. 398) и является ψ -тетраэдрической со свободной парой электронов и тремя атомами F, которые образуют мостики между цепями. С ионом F^- фторид германия(II) образует комплексный анион GeF_3^- , устойчивый к гидролизу, но легко окисляющийся воздухом в растворах HF до GeF_6^{2-} .

Желтую амфотерную гидроокись $\text{Ge}(\text{OH})_2$ [по химическим свойствам подобную $\text{Sn}(\text{OH})_2$] можно осадить из растворов Ge^{IV} при добавлении щелочи после восстановления пинком в 25% ном растворе H_2SO_4 или фосфорноватистой кислотой. На воздухе влажный осадок окисляется до GeO_2 . Однако полное удаление воды при нагревании до $\sim 650^\circ$ в атмосфере азота приводит к виду черных кристаллов. Возможно они неустойчивы, поскольку сообщалось, что при изучении фазовой диаграммы системы $\text{GeO} - \text{Ge}$ при высокой температуре образования GeO не обнаружено. GeS получают восстановлением GeS_2 водородом или аммиаком или реакции



Черные кристаллы GeS по внешнему виду напоминают кристаллы иода.

Олово(II) Галогениды олова получают нагреванием олова с галогеноводородными кислотами. Только SnF_2 и SnCl_2 имеют практическое значение. Они легко растворимы в донорных растворителях, таких как аммонийная селенит или триэтилсин с образованием непрочных комплексов, обладающих октетной пирамидальной (ψ -тетраэдрической) структурой (см. гл. 19.1). Галогениды способны присоединять галогенид-ионы

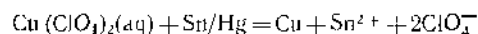


Ионы SnX_3^- являются главными анионными частицами в растворах, но могут присутствовать [11] также SnF^+ и, возможно, Sn_2F_7^- , а при высокой концентрации Cl^- -ионов возможно также образование других хлоро-комплексов. Растворы SnF_2 поглощают кислород, очевидно, вследствие образования непрочного комплекса [37], но не вследствие окисления (ср. GeF_4^2-), хотя они медленно гидролизуются до SnO .

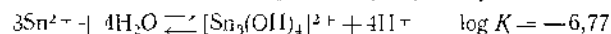
SnCl_3^- -ион является донорным π -связанным лигандом в комплексах с платиновыми металлами [38] (см. разд. 30.1).

Так называемые ионы двухзарядного олова, представляемые в виде Sn^{2+} , едва ли являются такими простыми. Весьма сомнительно, что в хлоридных или других галогенидных растворах присутствует гидратированный ион, это, вероятно, справедливо для сернокислых растворов. Растворы Sn^{II} легко окисляются воздухом (особенно на

свету), и в них всегда (если не приняты меры предосторожности) содержится некоторое количество Sn^{IV} . Изучение перхлоратных растворов, полученных в результате реакции



показало, что в них главным образом присутствуют ион $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$



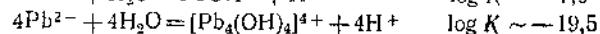
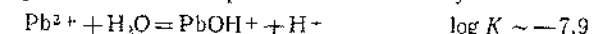
В меньших количествах в растворе содержится также $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ и SnOH^+ [39]. Тример, вероятно, имеет циклическую структуру.

При pH 1,14—4,5 из хлоридных растворов можно выделить основные соли состава $\text{Sn}_3(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ [40]. Так как Sn в растворах присутствует как в виде катионных, так и в виде анионных частиц, то, вероятно, соль можно представить в виде $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^{2-}$. Было показано, что тримерный катион существует в кристаллических нитратах и сульфатах.

При добавлении щелочей к растворам Sn^{II} или при гидролизе растворов муравьинокислых солей Sn^{II} образуется гидрат окиси $3\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [40, 41]. При нагревании до 120° в атмосфере азота гидрат окиси гермет вод и превращается в устойчивую темно-синюю SnO . Можно также получить неустойчивую красную SnO . При использовании избытка щелочи образуются растворы станинтов, которые являются сильными восстановителями и, вероятно, содержат $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ -ионы. При стоянии из щелочных растворов станинтов выделяется SnO , а при нагревании до 70—100° в результате диспропорционирования медленно образуется β -олово и Sn^{IV} . Из других соединений Sn^{II} можно назвать очень устойчивый кристаллический плохо растворимый в воде фосфит SnHPO_3 [42], который легко получается при добавлении воды к расплаву SnO и H_3PO_3 , а также соли муравьиной кислоты [41].

Свинец(II). Известны различные кристаллические соли свинца(II), но, за исключением $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (диссоциируют не полностью), большинство их или плохо растворимы (PbF_2 , PbCl_2) или почти нерастворимы (PbSO_4 , PbCrO_4) в воде. Галогениды $\text{Pb}(\text{II})$ в отличие от галогенидов олова(II) почти всегда получают безводными и имеют сложную структуру с искаженной плотной упаковкой анионов. В водных растворах образуются такие частицы, как PbX^+ , а при добавлении избытка галогеноводородной кислоты — $\text{PbX}_n^{(n-2)+}$; во фторидных растворах [43a] образуется только PbF^+ , в солянокислых растворах образуются различные комплексные ионы [43б].

В воде ионы свинца(II) частично гидролизуются. В перхлоратных растворах основными равновесиями могут быть



Кроме тетрамера, известны и другие полимеры. Тетрамер можно представить также в виде $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4(\text{ClO}_4)_2]^{2+}$, у которого общий заряд уменьшен вследствие образования перхлоратного комплекса, атомы Pb находятся в вершинах тетраэдра, что согласуется с данными рентгенографического исследования [44].

При взаимодействии солей Pb^{II} с H_2S образуется PbS , который в отличие от всех остальных солей свинца, растворимых в избытке OH^- с образованием плумбитов, не растворяется в избытке щелочи. Гидроокись представляет собой нестехиометрическую гидратированную окись, цвет ее может изменяться от желтого до коричневого. PbO существует в двух модификациях [45] — полиструктурных окисей олова. Только свинец способен образовывать окисел, содержащий металлы одновременно в степени окисления II и IV. Это красный Pb_3O_4 , не являющийся смесью окислов, хотя в обычных реакциях он ведет себя так, как если бы являлся ею. В его решетке имеются цепи из октаэдров $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ с общими ребрами, соединенных атомами Pb^{II} , каждый из которых связан с тремя атомами кислорода [45].

Металлорганические соединения Sn^{II} и Pb^{II} изучены плохо. Полагают, что чувствительные к воздействию воздуха, термически устойчивые кристаллические циклопентадиенилы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ являются соединениями с ковалентными связями между атомом металла и атомами углерода пентагенильных колец (sp^2 -гибридизация), направленными под углом к неподеленным парам электронов атомов углерода. Ковалентность связей и симметричность расположения атома металла относительно кольца (см. гл. 28) показали симметричным расщеплением донной орбитальной системы, которая как топ-пентадиенила, полученных при помощи протонов $^{\text{II}}\text{Sn}$ и $^{\text{II}}\text{Pb}$.

Как отмечалось ранее, шалкилы олова, R-Sn , либо неустойчивы, либо не существуют; устойчивые соединения такого состава линейные или циклические полимеры олова(IV).

Литература

- Alfred A. L. Rochow E. G., J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 264 (1958)
Новая шкала электроотрицательности и применение ее к соединениям C, Si, Ge, Sn и Pb.
Amphlett C. B., Inorganic Ion Exchanges, Elsevier, New York, 1964.
Подробный обзор по использованию цеолитов, тетрополикислот и водных окисей в качестве ионообменников.
Anderson J. S., Sterns M., J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 272 (1959).
Нестехиометрические окислы свинца.
Barrer R. M., Endeavour, 23, 122 (1964) and in Non-Stoichiometric Compounds, Mandelcorn L., ed. Academic Press, New York and London, 1964.
Цеолиты, соединения включения и их физическая химия.
Beattie I. R., Quart. Rev., 17, 382 (1963).
Продукты присоединения галогенидов IV группы с донорными молекулами.

- Belyayev D. V., Handbook of the Metallurgy of Tin, Macmillan, New York, 1963.
Исчерпывающее описание.
- Breck D. W., J. Chem. Educ., **41**, 678 (1964).
Молекулярные сита.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., Rock Forming Minerals, Vols. 1—5, Longmans, London, 1962 et seq. Т. V. Оксиды, фосфаты.
- Donaldson J. D., A Review of the Chemistry Of Tin(II) Compounds, Publication № 348, Tin Research Institute, Greenford, Middlesex, England, 1964.
- Eaborn C., Organosilicon Compounds, Butterworths, London, 1960.
- Ebsworth E. A. V., Volatile Silicon Compounds, Pergamon Press, 1962.
Гидриды и их производные, данные ЯМР-спектров Si—H- и Si-F-соединений.
- Eitel W., ed., Silicate Science, Vols. I—V, Academic Press, New York.
Т. I, 1965. Дискуссия по структурам силикатов. Т. II, 1965. Описаны стекла, эмали и шлаки; другие тома посвящены сухим силикатным системам, гидротермальным системам и керамике.
- Fessenden R., Fessenden J. S., Chem. Rev., **61**, 361 (1961).
Обзор химических свойств азотсодержащих соединений кремния.
- Fordham S., Silicones, Philosophical Library Inc., New York, 1960.
Главным образом технические материалы.
- Fritz G., Grobe J., Kummer D., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., Vol. 7 (1965).
Карбосиланы.
- Haas A., Angew. Chem. (Internat.), **4**, 1014 (1965).
Химия соединения Si—S.
- Haunsper H. H., ed., Modern Materials, Academic Press, New York.
Т. I, 1958. Кремний и германий. Т. IV, 1964. Углерод и графит.
- Hersh C. K., Molecular Sieves, Chapman and Hall, London, 1961.
- Ingram R. K., Rosenberg S. D., Gilman H., Chem. Rev., **60**, 459 (1960).
Оловоорганические соединения — исчерпывающий обзор (924 назв.).
- Johnson O. H., Chem. Rev., **51**, 319 (1951); **52**, 431 (1952).
Органические и неорганические соединения германия.
- Kuivila H. G., Adv. Organomet. Chem., **1**, 47 (1963).
Реакции органических гидридов олова.
- Leeper R. W., Summers L., Gilman H., Chem. Rev., **54**, 101 (1954).
Химия соединений двухвалентного олова.
- Lindqvist I., Inorganic Adduct Molecules of Oxo Compounds, Springer-Verlag, 1963.
Продукты присоединения элементов IV группы с донорными молекулами.
- MacDiarmid A. G., Adv. Inorg. Nucl. Chem., **3**, 207 (1961).
Силаны и их производные.
- Nowotny H., Willman A., 16th International Congress of Pure and Applied Chemistry Experimentia, Suppl. № 7, 239 (1957).
Получение и свойства неорганических соединений германия.
- Petrov A. D., Mironov B. F., Ponomarenko V. A., Chernyshev E. A., Synthesis of Organosilicon Monomers, Consultants Bureau, New York, 1964.
Исчерпывающее собрание сведений и литературы по кремнийорганическим соединениям.
- Quane D., Bottici R. S., Chem. Rev., **63**, 403 (1963).
Германийорганические соединения.
- Rochow E. G., An Introduction to the Chemistry of the Silicones, 2nd ed., Wiley, New York, 1951.
- Schick H. L., Chem. Rev., **60**, 331 (1960).
Высокотемпературное испарение кремнезема.

- Sommer L. H., Stereochemistry Mechanism and Silicon, McGraw-Hill, New York, 1965.
Исчерпывающий обзор по механизму реакций замещения и т. д.
- Stone F. G. A., Hydrogen Compounds of the Group IV Elements, Prentice-Hall, 1962.
Обширный обзор.
- Stone F. G. A., Seyferth D., J. Inorg. Nucl. Chem., **1**, 112 (1955).
Обзор по использованию d-орбиталей в химии кремния.
- Wannagat V., Adv. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 225 (1964).
Обзор химических свойств соединений Si—N.
- Zuckerman J. J., Adv. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 383 (1964).
Обзор прямых синтезов кремнийорганических соединений.
1. Britton D., Inorg. Chem., **3**, 305 (1964).
 2. Mahler W., Inorg. Chem., **2**, 230 (1963).
 3. Varma R., MacDiarmid A. G., Miller J. G., Inorg. Chem., **3**, 1754 (1964).
 4. Jenkins D. R., Kewley R., Sugden T. M., Trans. Farad. Soc., **58**, 1284 (1962).
 5. Davidson G., Ebsworth E. A. V., Sheldrick G. M., Woodward L. A., Chem. Comm., **1965**, 122.
 6. Goldfarb T. D., Sujishi S., J. Am. Chem. Soc., **86**, 1679 (1964).
 7. Griffiths J. E., McAfee K. B., Proc. Chem. Soc. **1961**, 456.
 8. Abel E. W., private communication.
 9. Goodman L., Konstam A. H., Sommer L. H., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1012 (1965).
 - 10a. Corey E. Y., West R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 4034 (1963).
 - 10b. Rundle R. E., Olson D. H., Inorg. Chem., **3**, 596 (1964).
 11. Donaldson J. D., O'Donoghue J. D., J. Chem. Soc., **1964**, 271.
 12. McDonald R. R., Larson A. C., Cromer D. T., Acta Cryst., **17**, 1104 (1964).
 13. Gokhale S. D., Jolly W. L., Inorg. Chem., **3**, 946 (1964).
 14. Jackson H. L., Marsh F. D., Muettterties E. L., Inorg. Chem., **2**, 43 (1963).
 15. Drake J. E., Jolly W. L., J. Chem. Soc., **1962**, 2087; Griffiths J. E., Inorg. Chem., **2**, 375 (1963).
 - 16a. Timms P. L., Simpson C. C., Phillips C. S. G., J. Chem. Soc., **1964**, 1467.
 - 16b. Jolly W. L., Angew. Chem., **72**, 268 (1960).
 - 17a. Urry G., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 409, 415, 421, 427, 435 (1964).
 - 17b. Margrave J. L., et al., J. Am. Chem. Soc., **87**, 2824 (1965).
 18. Coes L. Jr., Science, **118**, 131 (1953).
 - 19a. Stishov S. M., Popova S. V., Geokhimiya, **10**, 837 (1961).
 - 19b. Aveston J., J. Chem. Soc., **1965**, 4444.
 20. Cruickshank D. W. J., Lynton H., Barclay G. A., Acta Cryst., **15**, 491 (1962).
 21. Smith G. S., Isaacs P. B., Acta Cryst., **17**, 842 (1964).
 22. Gayer K. H., Zajicek O. T., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 951 (1964); Haas J., Konopik N., Mark F., Neckel A., Monatsh., **95**, 1141 (1964); 1173 (1964); Ingri N., Schorsch G., Acta Chem. Scand., **17**, 590, 597 (1963).
 23. Matwiyoff N. A., Drago R. S., Inorg. Chem., **3**, 337 (1964).
 24. Hulme R., J. Chem. Soc., **1963**, 1524.
 25. Clark H. C., O'Brien R. J., Inorg. Chem., **2**, 740, 1020 (1963); Clark H. C., O'Brien R. J., Trotter J., J. Chem. Soc., **1964**, 2332.

26. Tobias R. S., Freidline C. E., *Inorg. Chem.*, **4**, 215 (1965).
27. Brown T. L., Morgan G. L., *Inorg. Chem.*, **2**, 736 (1963).
28. Farrar W. V., Skinner H. A., *J. Organo-Metallic Chem.*, **1**, 434 (1964).
29. Olson D. H., Rundle R. E., *Inorg. Chem.*, **2**, 1310 (1963).
30. *Chem. and Eng. News*, Dec. 7, 1964, p. 52.
31. Muetterties E. L., Wright C. M., *Inorg. Chem.*, **4**, 21 (1965).
32. Dean P. A. W., Evans D. F., *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 407; Ragsdale R. O., Stewart B. B., *Inorg. Chem.*, **4**, 740 (1965).
- 33a. Wilkins C. J., Haendler H. M., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3174.
- 33b. Satchell D. P. N., Wardell J. W., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4134.
34. Beattie I. R., Ruic L., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3267; **1965**, 2995; Ferguson J. E., Roper W. R., Wilkins C. J., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3716.
- 35a. Addison C. C., Simpson W. B., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 598.
- 35b. Bagnall K. W., Brown D., du Preez J. G. H., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5523.
36. Herzog S., Krebs F., *Naturwiss.*, **50**, 330 (1963).
37. Muetterties E. L., *Inorg. Chem.*, **1**, 342 (1962).
38. Young J. F., Gillard R. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5176.
39. Tobias R. S., *Acta Chem. Scand.*, **12**, 198 (1958).
40. Donaldson J. D., Moser W., Simpson W. B., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1727.
41. Donaldson J. D., Knifton J. F., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4801.
42. Donaldson J. D., Moser W., Simpson W. B., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 323.
- 43a. Bottari E., Ciavatta L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 133 (1965).
- 43b. Haight G. P., Jr., Peterson J. R., *Inorg. Chem.*, **4**, 1073 (1965).
44. Heniz F. C., Jr., Tyree S. Y., Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 844 (1964).
45. For structures and bonding, see Dickens B., *J. Inorg. Chem.*, **27**, 1495 et seq. (1965).

20

V ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ:
P, As, Sb, Bi

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

20.1. Общая характеристика группы

Электронные структуры и некоторые другие свойства элементов V группы приведены в табл. 20.1.

Таблица 20.1

Некоторые свойства P, As, Sb и Bi

	P	As	Sb	Bi
Электронная конфигурация	$[Ne] 3s^2 3p^3$	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^3$	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Сумма первых трех потенциалов ионизации, эв	60,4	58,0	52,3	52,0
Электроотрицательность ^a	2,06	2,20	1,82	1,67
Радиусы, Å:				
ионный	2,12 (P ³⁻)		0,92 (Sb ³⁺)	1,08 (Bi ³⁺)
ковалентный ^b	1,10	1,21	1,41	1,52
Т. пл., °C	44,1 (α-форма)	814 (36 ат)	603,5	271,3

^a По Оллреду — Рохову.^b Для трехвалентного состояния.

Валентные уровни электронных оболочек атомов элементов V группы имеют структуру, внешне подобную структуре валентного уровня атома азота, однако, помимо стехиометрического подобия некоторых простейших соединений, например NH_3 , PH_3 , NCI_3 , $BiCl_3$, имеется лишь небольшое сходство в характеристиках этих элементов и азота.

В ряду элементов Р, As, Sb и Bi заметна определенная последовательность в изменении химических свойств, хотя в отдельных случаях и нет этой закономерности, например в окислительной способности пятиокисей.

Фосфор, подобно азоту, во всех своих соединениях главным образом ковалентен, в то время как мышьяк, сурьма и висмут проявляют возрастающую тенденцию к образованию катионов. Хотя электронная структура соседнего инертного газа может быть достигнута увеличением числа электронов, для этого требуется значительная энергия, например ~ 350 ккал/моль для образования P^{3+} из Р, и поэтому ионных соединений, подобных Na_3P , очень мало. Отдача валентных электронов также трудна вследствие высоких ионизационных потенциалов. Ионы с зарядом $5+$ не существуют, но трехвалентные мышьяк и висмут могут образовывать катионы BiF_4^+ , по-видимому, ионное соединение, и соли, подобные $Sb_2(SO_4)_3$ и $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, существуют наряду с солями оксоионов SbO^+ и BiO^+ .

Некоторые наиболее важные тенденции проявляются окислами, изменяющими свой характер от кислотного у фосфора до основного у висмута, и галогенидами, обладающими возрастающим ионным характером, PCl_3 моментально гидролизуются до $HPO(OH)_2$, в то время как тригалогениды других элементов дают вначале чистые растворы, которые затем гидролизуются соответственно до As_2O_3 , $SbOCl$ и $BiOCl$. Устойчивость низших степеней окисления возрастает с повышением порядкового номера, поэтому Bi_2O_3 является наиболее трудно получаемой и наименее устойчивой пятиокисью.

20.2. Ковалентность и стереохимия

Несмотря на то что различные состояния окисления или степени окисления можно приписать и часто приписывают элементам в их соединениях, они являются понятиями довольно ограниченной применимости и их используют исключительно для формального подбора коэффициентов реакции. К важным валентным свойствам относятся число образованных ковалентных связей и стереохимия. Основные типы соединений и стереохимические данные приведены в табл. 20.2.

Различия химических свойств N и P, обусловленные теми же факторами, которые ответственны за различия между C—Si и O—S, можно суммировать следующим образом.

Азот	Фосфор
а) Очень сильные pp — pp -связи	Не известны pp — pp -связи
б) Не известны pp — dp связи	Слабые или средние, но важные dp — pp связи
в) Нет тенденций к увеличению валентности	Проявляет тенденцию к увеличению валентности

Таблица 20.2

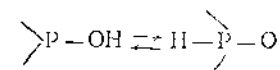
Число связей с другими атомами	Орбитали, занятые связями	Геометрическая модель	Примеры
3	p^3 с sp^3	Пирамидальная	PH_3 , $AsCl_3$, Ph_3Sb
4	sp^3d sp^3d	Тетраэдрическая ф-Гриноватенная бипирамидальная	PH_4^+ , $PO(OH)_3$, Cl_3PO $KSbF_6$
5	sp^3d	Тригональная бипирамидальная Плоская квадратная Квадратная пирамида	PF_5 , AsF_5 , $SbCl_5$, Ph_5P Ph_4As $KSbCl_5 \cdot H_2O$, Bi_2O_5 Ph_5Sb
6	sp^3d^2 sp^3d^2	ф-Октаэдрическая Октаэдрическая	K_2SbF_6 , $[Sb_6F_{18}]^{4-}$, Sb_2S_3 PF_6^- , AsF_6^- , $[Sb(OH)_6]^{3-}$, $(SbF_6)_n$, $[Bi_6O_8(OH)_3]^{3+}$

а Обозначение dp указывает на то, что центральный атом имеет свободные dp или dp электроны

б В некоторых соединениях, например PO и PS (связи $P=O$ и $P=S$), атом Р может быть использован для образования dp — dp связей

Положение «а» приводит к таким фактам, как существование $P(OR)_3$, но не $N(OR)_3$, изотоп различия между окислами и кислотами, содержащими азотом, и окислами P_2O_3 или P_2O_5 и полифосфатами.

Пункт «б» связан с перестройками лигандов



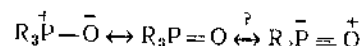
и существованием фосфонитрильных соединений $(PNCl_2)_n$.

Далее, PX_3 , AsX_3 и SbX_3 (X — галоген, алкил или арил) ведут себя (подобно соединениям NR_3) как доноры из-за наличия у молекулы свободной пары электронов, но при этом имеется одно существенное отличие: атом азота не может иметь другой функции, кроме донорной, так как у него нет других доступных орбиталей, атомы же Р, As и Sb имеют свободные d -орбитали с довольно низкими энергиями. Таким образом, когда атом, которому атомы Р, As и Sb отдают пару электронов, имеет электроны на орбиталях той же симметрии, что и свободные d -орбитали атомов акцепторов, кратная связь может быть результатом обратной отдачи электронов. Этот факт имеет особое значение для определения устойчивости комплексных соединений.

динений с переходными элементами, когда $d\pi$ — $p\pi$ -связи вносят существенный вклад в связывание (см. гл. 27).

Важность свободных d -орбиталей также становится очевидной при сравнении окисей аминов R_3NO , с одной стороны, и R_3PO или R_3AsO — с другой. Электронную структуру окисей аминов можно

представить просто как $R_3\bar{N}-\bar{O}$, в то время как у других соединений связи с кислородом являются кратными и эти соединения считают резонансными гибридами



Эти представления подтверждаются укороченными связями $P-O$ ($\sim 1,45$ Å по сравнению с $\sim 1,6$ Å для суммы радиусов простых связей) и нормальной длины связью $N-O$ с высокой полярностью. Окисы аминов более реакционноспособны, а связи $P-O$ очень устойчивы, как и следовало ожидать из величины их энергий, равной ~ 127 ккал/моль.

Пункт «в» является ответственным за такие явления, как реакция Виттига (стр. 362) и существование соединений типа $(C_6H_5)_3P$, $P(OR)_5$, $IP(OR)_4I^-$, $IPR_4I^+[PR_6I]^-$, в которых атом P проявляет координационное число 5 или 6. Степень участия $3d$ -орбитали в гибридизации полностью неизвестна, так как d -уровни довольно высоки для полного их заполнения, и более высокие состояния могут быть стабилизированы в какой-то мере электростатическими силами; важно, что более высокие координационные числа для PV получаются легче всего в соединениях с электроотрицательными лигандами, такими, как галогены, OR или фенил.

Из табл. 20.2 следует, что соединения с координационным числом 5 имеют разные стереохимические формы в зависимости от формального валентного состояния элемента, что находится в согласии с принципами, изложенными в гл. 15. В соединениях со степенью окисления, равной V, центральный атом на своих валентных орбиталях имеет только пять связывающих пар электронов, и соединение обычно принимает расположение тригональной бипирамиды. Для соединений со степенью окисления, равной III (например, SbF_3^{2-}), у атома Sb имеется шесть электронных пар; этот анион изоэлектронен B_6F_6 и имеет такую же ϕ -октаэдрическую структуру (см. стр. 250), у которой пять связывающих и одна несвязывающая пара электронов находятся почти в вершинах октаэдра, а большой заряд электронного облака несвязывающей пары делает углы $F-Sb-F$ несколько меньше 90° . Известно сравнительно мало структур кристаллических соединений Sb^{III} и Bi^{III} , но оказывается, что атомы этих элементов в окисях, галогенидах и других соединениях имеют свободные пары электронов и понятие «инертная пара» снова оказывается недостаточным (ср. обсуждение стр. 282).

Фосфор проявляет слабое, но отчетливое стремление к формированию цепей из атомов, образуя как циклы, так и соединения с открытыми цепями, содержащими до пяти атомов фосфора, например P_5X_4 , где X может быть H, Cl или I. Мышьак образует только несколько соединений типа $R_2As-AsR_2$.

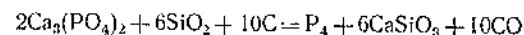
ЭЛЕМЕНТЫ

20.3. Распространение

Фосфор входит в состав различных ортофосфатных минералов; в значительных количествах он содержится во *фторапатитах* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$. Мышьак, сурьма и висмут распространены более широко, хотя общее содержание их ниже; часто они связаны с сульфидами таких элементов, как Cu, Pb и Ag. Руды висмута довольно редки, среди них наиболее важен сульфид; висмут встречается в сульфидных рудах других элементов.

20.4. Элементарный фосфор

Фосфор в свободном виде получают восстановлением фосфатных горных пород коксом и кремнеземом в электрических печах. Фосфор улетучивается в виде молекул P_4 (при 800° частично диссоциирующих до P_2) и конденсируется под водой в виде белого фосфора



Известны три главные аллотропные формы фосфора — белая, красная и черная; каждая из них полиморфна, и, таким образом, всего известно около 11 модификаций; некоторые из них аморфны, структуры других известны весьма приблизительно, а структуры большинства модификаций неизвестны.

В жидком и в твердом виде белый фосфор содержит тетраэдрические молекулы P_4 ; ниже 800° фосфор также состоит из молекул P_4 . Расстояния $P-P$ равны $2,21$ Å, углы $P-P-P$, как правило, 60° . Малые углы говорят о значительном напряжении, и энергия деформации оценена величиной ~ 23 ккал/моль. Это значит, что общая энергия шести $P-P$ -связей в молекуле гораздо меньше, чем должна быть общая энергия шести $P-P$ -связей такой же длины, образованных атомами фосфора с нормальными углами связей. Таким образом, структура молекулы согласуется с ее высокой реакционной способностью. Весьма возможно, что в ней имеются чистые $3p$ -орбитали, даже если связи изогнуты, так как гибридизация, подобная pd^2 , которая давала бы углы 60° , потребовала бы довольно большой энергии промотирования.

Красный фосфор получают нагреванием белого фосфора в течение нескольких часов при 400° . Его природа неизвестна до настоящего времени. Считают, что существует по крайней мере шесть модификаций. Черный фосфор получают в кристаллическом виде нагреванием белого фосфора до $220\text{--}370^\circ$ в течение восьми суток либо

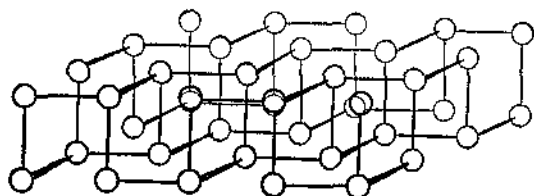


Рис. 20.1. Расположение атомов Р в гофрированных слоях кристаллического черного фосфора.

при очень высоком давлении, либо в присутствии ртути в качестве катализатора и затравки черного фосфора. Эта форма является единственной, для которой строение установлено подробно. Она состоит из гофрированных слоев, в которых каждый атом фосфора

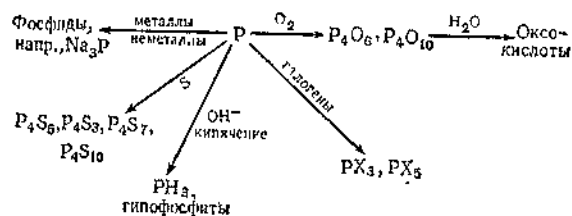


Рис. 20.2. Некоторые типичные химические свойства красного и белого фосфора.

связан с тремя соседними (рис. 20.1). Связь между атомами соседних слоев значительно слабее, чем связь между атомами внутри слоев, и поэтому кристаллы слоисты, подобно графиту. Основные формы фосфора проявляют значительное различие в химической реакционной способности: белый наиболее, а черный — наименее активная форма. Белый фосфор хранят под водой для защиты от воздуха, в то время как красный и черный устойчивы на воздухе; действительно, черный фосфор загорается на воздухе лишь с трудом. Белый фосфор воспламеняется на воздухе и растворяется в органических растворителях, таких, как CS_2 и бензол. Некоторые реакции, в которых участвует как красный, так и белый фосфор, приведены на рис. 20.2.

20.5. Мышьяк, сурьма и висмут в свободном виде

Эти элементы в свободном виде получают восстановлением их оксидов водородом или углем. Для As и Sb неустойчивые желтые аллотропные формы, по-видимому содержащие тетраэдрические молекулы As_4 и Sb_4 , можно получить быстрой конденсацией паров. Они легко переходят в стабильные формы, а желтая сурьма устойчива только при очень низких температурах. Желтая форма висмута не известна. Обычные формы As, Sb, Bi имеют металлический блеск и обладают кристаллической структурой, подобно черному Р. Эти металлы горят на воздухе при нагревании, образуя окислы; они реагируют непосредственно и быстро с галогенами и некоторыми другими неметаллами. Они образуют сплавы с другими металлами. С разбавленными растворами неокисляющих кислот они не реагируют. При растворении мышьяка в азотной кислоте образуется мышьяковая кислота, при растворении сурьмы — трехокись, а висмут растворяется с образованием нитрата.

БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

20.6. Фосфиды, арсениды и антимониды

При прямом взаимодействии Р в свободном виде со многими металлами и неметаллами образуются бинарные соединения четырех основных типов: 1) Летучие молекулярные соединения (главным образом с серой, селеном и теллуром). 2) Более или менее ионные фосфиды, например Na_3P , Ca_3P_2 , Sr_3P_2 . Эти фосфиды, так же как фосфиды щелочноземельных, лантанидов и других электроположительных металлов, обычно легко гидролизуются водой до PH_3 . Существуют ли отдельные фосфид-ионы в таких фосфидах, как K_2P_5 , неизвестно. 3) Ковалентные комплексные полимеры. 4) Ряд металлоподобных соединений от твердых, похожих на металлы веществ до аморфных порошков. Фосфиды переходных металлов, например Fe_2P , представляют собой обычно металлические вещества серого или черного цвета. Они нерастворимы в воде, являются проводниками электричества, могут обладать также ферромагнитными свойствами. Состав и структура таких соединений часто очень сложны [2]. Мышьяк и сурьма ведут себя аналогично, но для них тенденция к образованию летучих молекулярных соединений выражена значительно слабее; порядок изменения способности образовывать летучие молекулярные соединения таков: $\text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$.

20.7. Гидриды

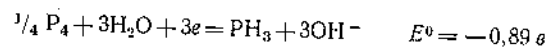
Все элементы V группы образуют газообразные гидриды общей формулы MH_3 , которые можно получить обработкой фосфидов или арсенидов электроположительных металлов кислотами или восстановлением серноокислых растворов мышьяка, сурьмы или висмута электроположительными металлами или электролитически. Устойчивость гидридов с возрастанием порядкового номера элемента быстро понижается, так что SbH_3 и BiH_3 термически очень неустойчивы; последний можно получить только в следовых количествах. Средняя энергия связи находится в соответствии с тенденцией к устойчивости:

$$E_{N-H}=93; \quad E_{P-H}=77; \quad E_{As-H}=59; \quad E_{Sb-H}=61 \text{ ккал/моль}$$

Фосфин PH_3 изучен наиболее подробно. Молекулы фосфина представляют собой пирамиды с углом $H-P-H$, равным $93,7^\circ$. Фосфин в чистом виде самопроизвольно не воспламеняется, но часто загорается в присутствии следов P_2H_4 или P_4 . Фосфин легко окисляется воздухом и может образовывать взрывчатые смеси. Фосфин крайне ядовитое вещество. Эти свойства являются причиной его практической непригодности. В отличие от аммиака он не ассоциирован в жидком состоянии и только умеренно растворим в воде. Измерения pH водных растворов фосфина показывают, что растворы не проявляют ни основного, ни кислотного характера; константа диссоциации кислоты $\sim 10^{-20}$ и константа диссоциации основания $\sim 10^{-24}$. Фосфин реагирует, однако, с некоторыми кислотами, образуя соли фосфония, одна из которых PH_4I будет описана ниже.

Арсин AsH_3 крайне ядовит. Его легкую термическую диссоциацию до мышьяка, который осаждается на горячей поверхности в виде зеркала, используют для пробы на мышьяк, например в известной пробе Марша. Стибин очень похож на арсин, но еще менее устойчив.

Все эти гидриды являются сильными восстановителями и реагируют с растворами многих металлических ионов, таких, как Ag^+ и Cu^{II} , образуя фосфиды, арсениды, стибиды для смеси их с этими металлами. В щелочных растворах нормальный окислительный потенциал имеет значение

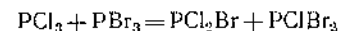


Только фосфор имеет второй гидрид P_2H_4 — дифосфин. Он обычно образуется вместе с фосфином, и его можно сконденсировать в виде желтой жидкости. Она самопроизвольно воспламеняется и разлагается, образуя полимерное аморфное желтое твердое вещество.

во приблизительного состава P_2H_4 , нерастворимое в обычных растворителях. В отличие от N_2H_4 дифосфин не обладает основными свойствами.

20.8. Галогениды

Известны бинарные галогениды двух основных типов — MX_3 и MX_5 . Лучшим способом получения всех тригалогенидов, за исключением PF_3 , является прямое галогенирование избытка элемента в свободном виде; все пентагалогениды можно получать при обработке избытком галогена. Все элементы V группы образуют тригалогениды со всеми четырьмя галогенами. Кроме шестнадцати бинарных тригалогенидов известны несколько смешанных тригалогенидов, а именно PF_2Cl , PF_2Br , PF_2I , $PBrCl_2$ и $SbBrI_2$. Другие смешанные тригалогениды, которые, по-видимому, нельзя выделить в чистом виде, были идентифицированы спектроскопически в смесях. Равновесие реакций перераспределения, таких, как



достигается, по-видимому, за несколько минут, хотя в случае соединений фтора скорость реакций несколько ниже.

Все тригалогениды, простые и смешанные, быстро гидролизуются и довольно летучи; газообразные молекулы имеют, как и следовало ожидать, пирамидальную структуру. Большинство тригалогенидов образуют молекулярные решетки, но иодиды AsI_3 , SbI_3 и BiI_3 кристаллизуются в слоистых решетках, не содержащих отдельных молекул. BiF_3 образует ионную решетку.

Все трихлориды и трифториды, за исключением производных фосфора, присоединяют дополнительно ионы галогена, образуя галогенидные комплексные анионы, такие, как $[BiCl_6]^{3-}$, $[SbF_5]^{2-}$, $[SbCl_6]^{3-}$, $[Sb_2F_7]^-$. Учитывая положения, изложенные в гл. 15, можно предположить образование неправильных полиэдров, так как валентные уровни содержат неподеленные пары электронов; в некоторых случаях это было подтверждено рентгеновским анализом. Ион $[SbF_5]^{2-}$ в K_2SbF_6 является ψ -октаэдром, тогда как ион $[Sb_2F_7]^-$ в $CsSb_2F_7$ имеет интересную структуру, приведенную на рис. 20.3,а, которую можно представить в виде двух тригональных бипирамид с общей аксиальной вершиной и свободной экваториальной вершиной у каждой из них. В соединениях состава $MSbF_4$ ($M=K, Rb, Cs, NH_4, Tl$) не доказано наличие иона SbF_4^- . В $KSbF_4$ был обнаружен многоядерный ион $Sb_4F_{16}^{4-}$, построенный из ψ -октаэдрических групп SbF_5 (рис. 20.3,б).

Известны некоторые комплексы с азотсодержащими донорами [3а], например $Me_3N \cdot PCl_3$, $dipy SbCl_3$, но их структуры не

установлены; дипиридилы ионизируются в нитробензоле, давая преимущественно ионы $[\text{dipyMX}_2]^+$.

PF_3 — бесцветный газ; лучшим способом его получения является фторирование PCl_3 . Одним из наиболее интересных свойств является способность его образовывать комплексы с переходными металлами, подобные комплексам, образуемым оксидом углерода. Подобно CO , PF_3 является сильным ядом, так как образует комплекс с

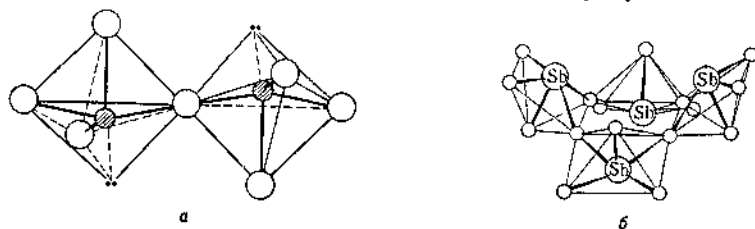


Рис. 20.3. Структура $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^{2-}$ (а) и аниона соли KSbF_6 , т.е. $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ (б).

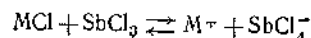
гемоглобином. В отличие от других тригалогенидов он гидролизуетс водой очень медленно, но быстро разрушается щелочами. В отличие от AsF_3 он не проявляет акцепторных свойств и не способен образовывать комплексы с F^- -ионами.

PCl_3 — наиболее обычный галогенид фосфора. Это летучая низкипящая жидкость гидролизуетс с образованием фосфористой кислоты или, при особых условиях, других кислот, содержащих фосфор в другой низшей степени окисления. PCl_3 быстро реагирует с кислородом, образуя OPCl_3 . Гидролизу PCl_3 можно противопоставить гидролиз NCl_3 , при котором образуется HOCl и NH_3 . Рис. 20.4 иллюстрирует некоторые важнейшие химические свойства PCl_3 . Многие из этих реакций являются типичными для других соединений MX_3 , а также для OPCl_3 и других оксогалогенидов.

Тригалогениды мышьяка, сурьмы и висмута. Тригалогениды этих элементов подобны производным фосфора как по физическим, так и по химическим свойствам. Однако они проявляют заметную электропроводность, и с химической точки зрения можно предполагать, что это происходит благодаря аутоионизации, например, до SbF_2^+ и SbF_4^- . Так, добавление KF или SbF_5 к жидкому AsF_3 увеличивает электропроводность, и соединения KAsF_4 и $\text{SbF}_5 \cdot \text{AsF}_3$ ($\text{AsF}_2^+ \text{SbF}_6^-$) можно выделить.

SbCl_3 (т. пл. $73,17^\circ$) обладает высокой диэлектрической проницаемостью и является сильным акцептором по отношению к Cl^- -ионам.

Многие хлориды растворяются в расплаве, образуя электропроводящие растворы



Некоторые углеводороды также растворяются, например перилен дает катион свободного радикала [36]. SbF_3 — белое, легко гидролизующееся твердое вещество, находит широкое применение в качестве умеренно активного фторирующего агента. Как AsF_3 , так и SbF_3 являются акцепторами по отношению к F^- -ионам, хотя ион MF_4^- образуется редко (см. выше). Соединения AsF_3 и SbF_3 в лучшем случае являются лишь слабыми основаниями Льюиса. Они образуют многочисленные соединения с донорными молекулами, которые в основном проявляют слабые сольватные свойства. SbCl_3

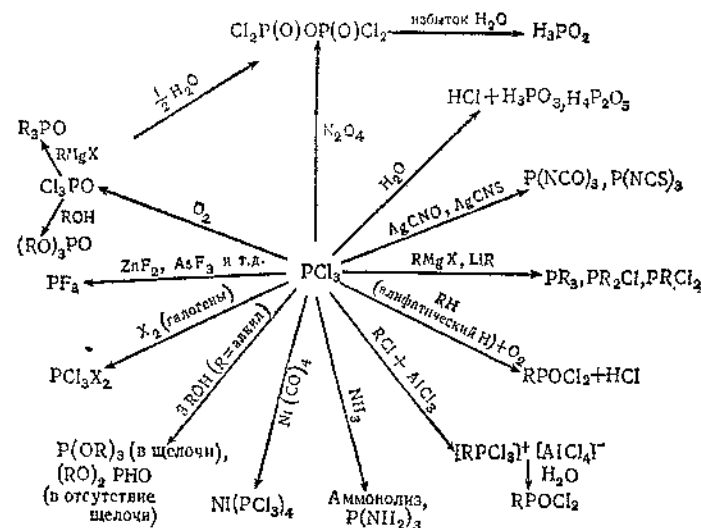
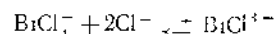


Рис. 20.4. Некоторые важные химические свойства PCl_3 . Многие из них типичны для других соединений MX_3 и MOX_3 .

отличается от ее аналогов хлоридов P и As тем, что растворяется в ограниченном количестве воды, образуя прозрачный раствор; при дальнейшем разбавлении этих растворов выделяются нерастворимые оксохлориды, подобные SbOCl и $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Однако нет оснований предполагать, что в растворах существуют простые ионы Sb^{3+} . BiCl_3 — белое кристаллическое вещество, гидролизуетс с образованием BiOCl , но может быть выделено из водного концентрированного раствора HCl , так как гидролиз обратим; BiOCl вновь растворяется в концентрированной соляной кислоте и при выпаривании солянокислых растворов выделяется BiCl_3 .

При добавлении $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ к растворам Sb^{III} или Bi^{III} в концентрированной соляной кислоте образуются соли ионов $\text{Sb}_2\text{Cl}_9^{3-}$ и

$\text{Bi}_2\text{Cl}_9^{3-}$. Эти ионы не существуют в солянокислых растворах, в которых устанавливается равновесие только между мономерными ионами [4a], основными из которых являются MCl_2^+ и MCl_3^0 .



Пентагалогениды. Известны семь бипарных пентагалогенидов, а именно: четыре фторида, PCl_5 , PBr_5 и SbCl_5 . AsCl_5 не был выделен, и фазовое исследование показывает, что он не существует в устойчивом равновесии. Известен ряд смешанных пентагалогенидов, из них хорошо определены PCl_2F_3 , PCl_4F , PClF_4 , SbCl_3F_2 , SbCl_2F_3 и SbCl_4F . Способность этих соединений диссоциировать в газовой фазе на тригалогениды и галогены различна. Так, PBr_5 полностью диссоциирован уже при температуре $\sim 35^\circ$. PCl_5 диссоциирует всего на несколько процентов при 100° и давлении 1 ат, а PCl_2F_3 не диссоциирует вплоть до 150° . Есть доказательства, хотя в двух случаях и неполные, что молекулы PF_5 , PCl_5 , PF_3Cl_2 , AsF_5 и SbCl_5 в газовой фазе представляют собой тригональные бипирамиды. Эта структура была установлена для твердого SbCl_5 , PF_3Cl_2 и SbF_5Cl_2 являются тригональными бипирамидами с атомами фтора в экваториальном положении.

Недавние эксперименты [4б] позволяют предположить, что PCl_5 является димером в растворах CCl_4 и состоит из двух октаэдров с общим ребром. В бензоле или 1,2-дихлорэтано PCl_5 мономерен, и, вероятно, молекулы его представляют собой тригональные бипирамиды. Подобное поведение было отмечено для NbCl_5 (гл. 30.Б.2).

PF_5 легко можно получить взаимодействием PCl_5 и CaF_2 при $300\text{--}400^\circ$. Это очень сильная кислота Льюиса, образующая комплексы с аминами, эфирами и другими основаниями, а также с F^- ; в этих комплексах фосфор проявляет координационное число, равное шести. Однако комплексы PF_5 с органическими соединениями менее устойчивы, чем комплексы BF_3 , и легче разлагаются водой и спиртами. Подобно BF_3 , PF_5 является хорошим катализатором, особенно для ионной полимеризации. AsF_5 и SbF_5 , подобно PF_5 , сильные акцепторы по отношению к F^- -ионам, сравнимые по силе с BF_3 . В жидкой HF они ведут себя как кислоты, проявляя способность присоединять ионы F^- с образованием MF_6^- . Известны многие соли гексафторофосфат-иона PF_6^- .

В кристаллическом состоянии PCl_5 и PBr_5 имеют ионную структуру: $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ и $[\text{PBr}_4]^+[\text{PBr}_6]^-$. Катион PX_4^+ является тетраэдром, а анион PCl_6^- — октаэдром, что согласуется с положениями, изложенными в гл. 15. Имеются косвенные доказательства, что электропроводящий раствор PBr_5 в ацетонитриле содержит ионы PBr_6^- . При действии AsF_3 на раствор PCl_5 в AsCl_3 легко образуется соединение $[\text{PCl}_4]^+[\text{PF}_6]^-$. Ион PCl_4^+ относительно устойчив, и многие сложные соединения PCl_5 с другими галогенидами имеют, несом-

ненно, ионную структуру. Так, $\text{PCl}_5 \cdot \text{BCl}_3$ можно представить в виде $[\text{PCl}_4]^+[\text{BCl}_6]^-$, а $\text{PCl}_5 \cdot \text{ICl}_3$ — в виде $[\text{PCl}_4]^+[\text{ICl}_6]^-$. Известно много солей, образованных катионом $[\text{AsCl}_4]^+$ и большими анионами, например $[\text{PCl}_6]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$ и $[\text{AuCl}_4]^-$, хотя, как отмечалось выше, AsCl_5 не существует. Известно также, что соединения, получаемые взаимодействием триалкил- и триарилфосфинов с галогенами, в твердом состоянии являются ионными $[\text{R}_3\text{PX}]^+\text{X}^-$.

Единственным определенно известным пентагалогенидом мышьяка является пентафторид, свойства которого подобны свойствам PF_5 . Взаимодействие хлора с AsF_3 при 0° приводит к образованию соединения, растворы которого в избытке AsF_3 проводят электрический ток. Это позволяет приписать ему структуру $[\text{AsCl}_4]^+[\text{AsF}_6]^-$.

Пентафторид сурьмы — вязкая жидкость, ассоциированная даже в парообразном состоянии, что обусловлено связыванием молекул пентафторида фторидными мостиками. Изучение спектров ЯМР показывает, что каждый атом сурьмы окружен октаэдрически шестью атомами фтора с двумя *цис*-атомами фтора, принадлежащими общим соседним октаэдрам. Средней длины цепь включает, по-видимому, 5—10 единиц. SbF_5 также обладает несколько необычными химическими свойствами. Так, он растворяет серу, селен и теллур, и из этих растворов можно выделить такие устойчивые кристаллические вещества, как $(\text{SbF}_6)_2\text{S}$. SbF_5 является очень сильным акцептором по отношению к F^- -ионам, и ряд основных углеводородов, таких, как метилбензол и метатригалоарены, которые способны присоединять протон с образованием свободных или связанных ионов карбония, можно выделить в виде гексафтороаниммонатов при взаимодействии в жидкой HF с SbF_5 (или SbCl_5) [4в].

Пентахлорид сурьмы — дымящая жидкость обычно желтого цвета, но бесцветная в чистом состоянии, сильный хлорирующий агент. Пентафторид висмута, получаемый прямым фторированием жидкого висмута при 600° и низких давлениях, представляет собой кристаллическое вещество и является сильным фторирующим агентом.

Другие галогениды. Фосфор и мышьяк образуют так называемые тетрагалогениды P_2Cl_4 , P_2I_4 и As_2I_4 , которые при стоянии разлагаются до тригалогенидов и нелетучих твердых желтых веществ, также легко взаимодействующих с воздухом и водой. Оказывается, что P_2I_4 имеет молекулярную структуру $\text{I}_2\text{P—PI}_2$ с *транс*-поворотной ориентацией в твердом состоянии [5], но, возможно, в растворе CS_2 [6] одна из PI_2 -групп выполняет колебательно-вращательные движения относительно другой группы (подобно N_2H_4 стр. 172).

Давно известно, что при растворении металлического висмута в расплавленном BiCl_3 можно получить черное твердое вещество приблизительного состава BiCl . Это твердое вещество представляет собой, как теперь принято считать, $\text{Bi}_{21}\text{Cl}_{23}$ [7]. Оно имеет сложную

структуру, состоящую из четырех BiCl_5^{2-} -ионов, одного $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$ и двух Bi_3^{5+} -ионов, строение которых показано на рис. 20.5. Электронная структура Bi_3^{5+} -иона была успешно рассмотрена методом молекулярных орбиталей [8].

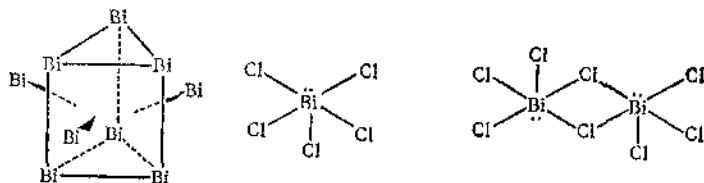


Рис. 20.5. Структуры частиц, присутствующих в BiCl_3 , который в действительности представляет собой $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$.

20.9. Окислы

Ниже перечислены хорошо охарактеризованные окислы элементов V группы



Причина изображения одних окислов простейшими эмпирическими формулами, а других в виде димеров будет объяснена в дальнейшем; указанные окислы следует сравнить с аналогичными окислами азота (стр. 175). Наиболее полно изученным и понятным из семи окислов является пятиокись фосфора (названная так в соответствии с ее эмпирической формулой P_2O_5 по историческим причинам), правильная молекулярная формула которой P_4O_{10} . Обычно это главный продукт горения фосфора и при соответствующих условиях (избыток кислорода) — единственный продукт. Это белое кристаллическое вещество, возгоняющееся при 360° и 1 ат. На этом основан превосходный метод ее очистки. Пятиокись фосфора известна в трех кристаллических полиморфных модификациях, в аморфном, а также в стеклообразном состоянии. Гексагональную кристаллическую форму, известную как Н-форма, получают возгонкой. Она состоит из молекул P_4O_{10} со структурой, приведенной на рис. 20.6. В этой структуре атомы Р занимают вершины тетраэдра с шестью атомами кислорода, расположенными вдоль ребер, и остальными четырьмя, лежащими вдоль направления оси третьего порядка тетраэдра. Двенадцать расстояний Р—О составляют 1,62 А, что примерно равно длине простой связи Р—О, но другие четыре вершинных расстояния Р—О составляют только 1,39 А, что указывает на значительную долю двойной рл—dπ-связи.

При нагревании в закрытой системе в течение 24 час при 450° Н-форма переходит в орторомбическую форму, известную как О'-форма. При нагревании Н-формы в течение только 2 час получается орторомбическая метастабильная форма, известная как О-форма. Обе формы состоят из бесконечных пластов, в которых каждый атом фосфора имеет по существу такое же окружение, как и в молекуле

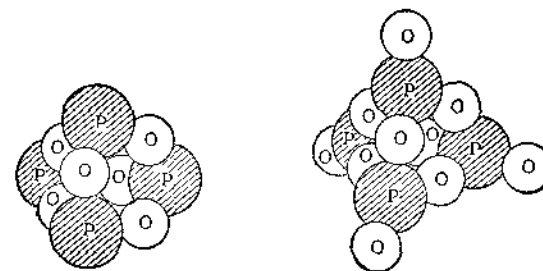
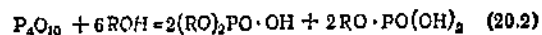
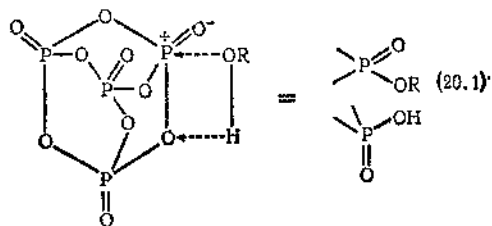


Рис. 20.6. Структуры P_4O_6 и P_4O_{10} .

P_4O_{10} , а именно тетраэдрическое расположение связей с тремя поделенными атомами кислорода и одним неподеленным. При плавлении Н-формы обычно получается легкая жидкость с низкой вязкостью, но она в конечном счете переходит в вязкую, нелетучую жидкость, такую же или подобную той, которая получается при плавлении О-или О'-форм. Таким образом, оказывается, что молекулярная Н-форма плавится с образованием жидкости с молекулярной структурой, которой требуется определенное время, чтобы приобрести полимерное строение. Твердое стеклообразное состояние возникает при охлаждении вязкой жидкости.

Наиболее важным химическим свойством P_4O_{10} является его способность жадно поглощать воду. Это один из наиболее эффективных осушителей, применяемых при температурах ниже 100° . Он реагирует с водой с образованием смеси фосфорных кислот (см. ниже), состав которых зависит от количества воды и других условий. Он даже извлекает воду из многих других веществ и, таким образом, представляет собой хорошее дегидратирующее средство; так, он превращает чистую HNO_3 в N_2O_5 и H_2SO_4 в SO_3 . Он дегидратирует многие органические вещества, например, превращает амиды в нитрилы. Реагируя со спиртами, P_4O_{10} , в зависимости от условий реакции, образует эфиры простых и полимерных фосфорных кислот. Химическое взаимодействие P_4O_{10} с различными реагентами (спиртами, водой, фенолами, эфирами, алкилфосфатами и т. д.) является общей реакцией и поясняет также общую схему реакций с участием P_4S_{10} и реакции P_4 со щелочами с образованием PH_3 , гипофосфита и т. д. Таким образом, начальную стадию реакции спирта с P_4O_{10} можно

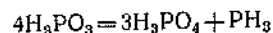
представить уравнением (20.1) с последующей дополнительной реакцией у соседней связи, очень похожей на ангидридную, вплоть до получения конечного продукта, содержащего в молекуле только один атом фосфора [уравнение (20.2)].



При сплавлении P_4O_{10} с основными окислами образуются различные твердые фосфаты, природа которых зависит от условий реакции.

Другим хорошо изученным окислом фосфора является так называемая трехокись, истинная молекулярная формула которой P_4O_6 . Структура этой молекулы очень близка структуре молекулы P_4O_{10} , за исключением того что в структуре первой отсутствуют четыре мостиковых атома кислорода. P_4O_6 — летучее бесцветное вещество (т. пл. $23,8^\circ$, т. кип. 175°), образующееся с 50%-ным выходом при сжигании белого фосфора при недостатке кислорода. Его трудно отделить перегонкой от следов непрореагировавшего фосфора, но облучение ультрафиолетовым светом превращает белый фосфор в красный, от которого P_4O_6 можно отделить растворением в органических растворителях.

При нагревании до температуры выше 210° P_4O_6 разлагается с образованием красного фосфора и другого окисла PO_2 и бурно реагирует с хлором и бромом с образованием оксогалогенидов; при взаимодействии с иодом в запаянной трубке образуется P_2I_4 . Трехокись фосфора при комнатной температуре устойчива по отношению к кислороду. При энергичном встряхивании с избытком холодной воды она образует исключительно H_3PO_3 , ангидридом которой она является; P_4O_6 , по-видимому, нельзя получить дегидратацией фосфористой кислоты. Реакция трехокиси фосфора с горячей водой очень сложна; среди других продуктов образуются PH_3 , фосфорная кислота и элементарный фосфор. В порядке краткого пояснения можно отметить, что сама фосфористая кислота и все кислоты трехвалентного фосфора являются термически неустойчивыми, например



Оксид PO_2 мало изучен. Его можно возгонять при высоких температурах; в результате транспортной реакции образуются гигроскопичные и хорошо растворимые в воде кристаллы. Природа продуктов, присутствующих в этих растворах, убедительно не установлена.

Оксиды мышьяка в основном подобны оксидам фосфора. Трехокись мышьяка образуется при горении металла на воздухе. В газообразном состоянии молекулы имеют формулу As_4O_6 и структуру, подобную структуре P_4O_6 . Известны три кристаллические [9] и стеклообразная формы As_4O_6 . Обычная форма состоит из тех же тетраэдрических молекул As_4O_6 , что и газообразная As_4O_6 , в то время как в других кристаллических формах пирамиды AsO_3 соединяются атомами кислорода с образованием слоев. Можно считать, что молекулы As_4O_6 состоят из четырех частиц AsO_3 , образуя замкнутые группы в большей степени, чем бесконечные слои. Обычная форма As_4O_6 растворяется в органических растворителях с образованием молекулярного раствора As_4O_6 и в воде с образованием раствора «мышьяковистой кислоты». Пятиокись мышьяка, истинная молекулярная формула и структура которой неизвестны, нельзя получить непосредственным взаимодействием мышьяка в свободном виде с кислородом. Ее можно получить окислением мышьяка азотной кислотой с последующей дегидратацией образующихся при этом гидратов мышьяковой кислоты. Пятиокись мышьяка легко теряет кислород при нагревании, превращаясь в трехокись. Она хорошо растворима в воде с образованием мышьяковой кислоты.

Трехокись сурьмы также получают непосредственным взаимодействием металла с кислородом. Молекулы Sb_4O_6 в газообразной фазе имеют ту же тетраэдрическую структуру, что и аналогичные оксиды фосфора и мышьяка. Твердая форма, устойчивая вплоть до 570° , имеет молекулярную решетку. Выше этой температуры образуется другая твердая полимерная структура. Трехокись нерастворима в воде и разбавленных растворах азотной и серной кислот, но растворима в соляной и в некоторых органических кислотах. Она растворяется в щелочах с образованием растворов антимонитов. Пятиокись сурьмы получают действием азотной кислоты на металл. Sb_2O_5 теряет кислород при слабом нагревании, превращаясь в трехокись.

Нагревание при 900° любого из оксидов сурьмы на воздухе приводит к образованию белого нерастворимого порошка стехиометрического состава Sb_2O_3 . Установлено, что его решетка состоит из сетки смешанных октаэдров $Sb^{III}O_6$ и $Sb^{V}O_6$.

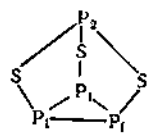
Единственным хорошо изученным оксидом висмута является Bi_2O_3 . Это желтый порошок, растворяющийся в кислотах с образованием солей висмута, но Bi_2O_3 не проявляет кислых свойств и не растворяется в щелочах. Из растворов солей висмута щелочи или

раствор аммиака осаждают гидроокись $\text{Bi}(\text{OH})_3$, имеющую определенный состав. Подобно окислу, она проявляет исключительно основные свойства. По-видимому, пятиокись висмута существует, но она крайне неустойчива и никогда не была получена в совершенно чистом состоянии. Она образуется при действии чрезвычайно сильных окислителей на Bi_2O_3 и представляет собой красно-коричневый порошок, который легко теряет кислород при 100° .

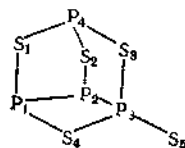
Окислы элементов V группы четко проявляют две важные тенденции, которые до некоторой степени обнаруживаются во всех группах периодической таблицы: 1) устойчивость более высоких степеней окисления уменьшается с увеличением порядкового номера и 2) в данной степени окисления металлические свойства элемента, а следовательно, и основность окислов возрастают с увеличением порядкового номера. Так, окислы P^{III} и As^{III} являются кислотными, окись Sb^{III} амфотерна, окись Bi^{III} проявляет ярко выраженные основные свойства.

20.10. Сульфиды

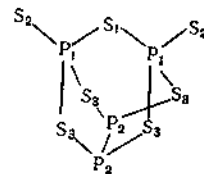
При непосредственном взаимодействии фосфора и серы в свободном виде при температуре около 100° образуется ряд сульфидов, наиболее важными из которых являются P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 и P_4S_{10} . Некоторые из них с высоким выходом можно получить нагреванием стехиометрических количеств красного фосфора и серы в течение необходимого времени при соответствующих температурах. Изучение диаграммы плавкости системы P-S показало, что эти четыре соединения, вероятно, являются единственными бинарными соединениями, существующими в равновесных условиях, хотя имеются некоторые данные о наличии фазы с составом от P_4S_5 до $\text{P}_4\text{S}_{6,9}$. P_4S_3 , используемый для производства спичек, растворяется в органических растворителях, таких, как бензол и сероуглерод. Строение всех четырех соединений известно, и, если судить по структурам, упомянутые выше формулы не представляются настолько неправдоподобными, как это могло показаться. P_4S_{10} имеет ту же структуру, что и P_4O_{10} . Другие сульфиды (20.I, 20.II, 20.III) также имеют струк-



20.I

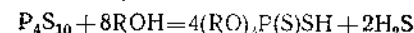


20.II

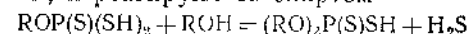


20.III

туры, состоящие из тетраэдрических группировок атомов фосфора с атомами серы, связанных отдельными атомами P или связанных ребрами тетраэдров; их симметрия соответственно C_{3v} , C_i , C_{2v} . Подобно P_4O_{10} , P_4S_{10} взаимодействует со спиртом, но при этом продукты различаются по составу



Это различие является результатом того, что кислоты типа $\text{ROP}(\text{S})(\text{SH})_2$ являются более реакционноспособными, чем их кислородные аналоги, и реагируют со спиртом



Эти реакции P_4S_{10} являются важными для тех диалкил- и диарилдитиофосфорных кислот, которые составляют основу многих смазочных материалов, используемых при высоких давлениях, масляных добавок и флотационных реагентов. Фосфор образует соединения с селеном и теллуром; было показано, что P_4Se_3 имеет такую же структуру, как и P_4S_3 .

Сульфиды мышьяка As_4S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 и As_2S_5 образуются при непосредственном взаимодействии элементов в свободном виде; последние два можно выделить из солянокислых растворов As^{III} и As^{V} сероводородом. As_2S_3 нерастворим в воде и кислотах, но, проявляя кислотные свойства, растворяется в щелочных растворах сульфидов с образованием тио-аниона. Поведение As_2S_3 аналогично As_2S_5 имеет структуру, содержащую тетраэдры As_4 (см. стр. 389). As_2S_3 имеет то же строение, что и As_2O_3 . Структура по крайней мере одного тиаарсенит-иона AsS_3^{2-} известна — он имеет форму правильной треугольной пирамиды.

Сурьма образует сульфиды Sb_2S_3 и Sb_2S_5 ; оба сульфида можно получить либо при непосредственном взаимодействии элементов в свободном состоянии, либо осаждением сероводородом из растворов Sb^{III} или Sb^{V} . Подобно аналогам мышьяка, они растворимы в избытке сульфида с образованием анионных тио-комплексов. Sb_2S_3 , так же как Sb_2Se_3 и Bi_2S_3 , имеет структуру ленточного полимера, в котором каждый атом серы и сурьмы связан с тремя атомами противоположного вида с образованием связанных пирамид SbS_3 и SSb_3 (см. стр. 389).

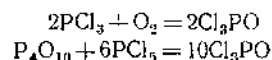
Темно-коричневый Bi_2S_3 образуется при пропускании сероводорода в растворы солей Bi^{III} ; он не проявляет кислотных свойств. Сульфид Bi_2S_3 получен [10] в виде серых игл при непосредственном взаимодействии металлического висмута с серой при 1250° и 50 кбар; его структура не установлена, но можно предположить, что она имеет вид $\text{Bi}^{3+}(\text{BiS}_3)^{3-}$.

Можно получить селениды и теллуриды мышьяка, сурьмы и висмута. Некоторые из них, например теллурид висмута, хорошо изучен в качестве полупроводника.

ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ

20.11. Оксогалогениды

Эти соединения имеют разный состав. Среди них наиболее важны фосфорилгалогениды X_3PO , где X может быть F, Cl или Br. Очень важным является Cl_3PO , получающийся в результате следующей реакции:



Реакции Cl_3PO очень похожи на реакции PCl_3 . Галогены могут быть замещены алкильными или арильными группами действием реактивов Гриньяра и алкокс-группами действием спиртов; при их гидролизе получается фосфорная кислота. Cl_3PO проявляет донорные свойства по отношению к металлическим ионам, и известны многие комплексы его. Перегонку комплексов Cl_3PO с $ZrCl_4$, а также с $HfCl_4$ можно использовать для разделения циркония и гафния. Очень прочный комплекс $Cl_3PO - Al_2Cl_6$ был применен для выделения Al_2Cl_6 из аддуктов, получающихся при реакции Фриделя — Крафта.

Структура всех молекул X_3PO образована пирамидальными группами PX_3 с атомами кислорода, занимающими четвертое положение в искаженном тетраэдре. Известны соответствующие соединения X_3PS и X_3PSe .

Известны более сложные оксогалогениды, содержащие связи $P-O-P$; некоторые из них имеют линейную структуру, в то время как другие — форму колец. Линейные соединения $Cl_2(O)P-O-P(O)Cl_2$ получаются либо окислением PCl_3 при помощи N_2O_4 , либо частичным гидролизом Cl_3PO ; известны аналогичные соединения фтора.

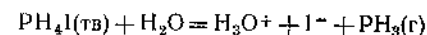
Мышьяк и висмут образуют важные оксогалогениды $SbOCl$ и $BiOCl$, которые нерастворимы в воде и осаждаются при разбавлении растворов солей Sb^{III} и Bi^{III} в концентрированной соляной кислоте. Они довольно сложны и имеют совершенно разные структуры.

Единственный оксогалогенид мышьяка F_3AsO (т. кип. 26°) получается фторированием эквимольных смесей $AsCl_3$ и As_2O_3 .

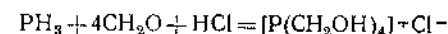
20.12. Соединения фосфония

Несмотря на то что органические производные типа $[MR_4]^+ X^-$ хорошо известны для $M=P$, As и Sb (см. стр. 361), только фосфор образует ион фосфония PH_4^+ . Однако он не дает каких-либо устойчивых соединений. Хорошо известной солью фосфония является иодид, образующийся в виде бесцветных кристаллов при смешива-

нии газообразных HI и PH_3 . Хлорид и бромид еще менее устойчивы; даже ниже 0° давление диссоциации PH_4Cl в PH_3 и HCl достигает 1 ат. Константа диссоциации основания PH_3 в воде имеет значение $\sim 10^{-26}$, и соли фосфония нацело разлагаются водой с образованием малорастворимого газа PH_3 .



Легче всего, по-видимому, получить органическое соединение фосфония взаимодействием фосфина с формальдегидом в соляной кислоте.



Это белое кристаллическое твердое вещество, растворимое в воде, находит практическое применение.

20.13. Соединения фосфонитрила

При взаимодействии PCl_3 с NH_4Cl или замещенными хлоридами аммония либо при сплавлении, либо при кипячении с обратным холодильником в галогенирующих растворителях образуется ряд соединений состава $(PNCl_2)_x$. Из этой смеси фракционной перегонкой,

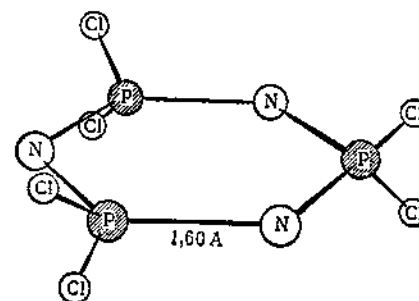
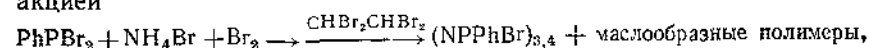


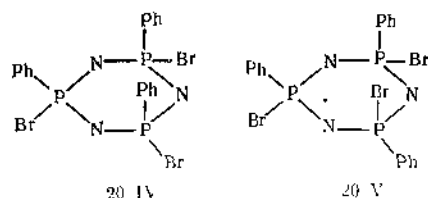
Рис. 20.7. Структура $P_3N_3Cl_6$.

хроматографически и другими методами можно выделить низшие члены в виде умеренно летучих белых кристаллических веществ. Реакциями замещения хлоридов или другими способами можно получить соединения фосфонитрила состава $(NPX_2)_n$, в которых $X=F$, Br, SCN, NR_2 , CH_3 и C_6H_5 . Соединения с $n=3$ или 4 имеют циклическую структуру с чередующимися атомами P и N. Строение тримера показано на рис. 20.7; кольцо в тримере почти плоское (т. е. почти D_{3h} -симметрии); отклонения, по-видимому, обусловлены

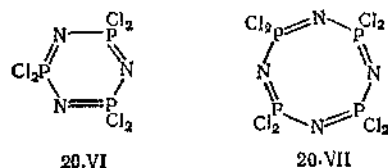
силами, действующими в кристалле. Структуры нескольких тетрамеров также определены [11]. $(\text{NPF}_2)_4$ имеет плоское кольцо (D_{4h} -симметрии), но все другие, например $(\text{NPX}_2)_4$ с $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и CH_3 , образуют изогнутые кольца с углами $\sim 120^\circ$ и $\text{P}-\text{N}-\text{P} \sim 132^\circ$. Расстояния $\text{P}-\text{N}$ короче, чем простые $\text{P}-\text{N}$ -связи в амидофосфат-ионе $[\text{NH}_2\text{PO}_3]^-$. Замещенные производные, получаемые, например, реакцией



могут образовывать стереоизомеры. Было показано, что тример имеет *цис*- (20.IV) и *транс*- (20.V) изомеры [12]



Более высокие члены ряда представляют собой линейные полимеры с PCl_5 на одном конце и PCl_4 на другом. Полимеры по свойствам напоминают каучук и дают рентгенодифракционную картину, типичную для нити, но устойчивы они только условно.



Формулы для циклических соединений часто записывают с двойными связями (20.VI и 20.VII). Однако ввиду того, что длины всех $\text{P}-\text{N}$ -связей в основном равны, такие формулы, если их вообще применять, следует рассматривать лишь как одну из двух эквивалентных (типа Кекуле) канонических форм резонансного гибрида. Но даже и в этом случае к таким представлениям следует относиться с осторожностью. Хотя обычно считают, что $\text{N}-\text{P}$ -связь является π - $\text{d}\pi$ -связью, играющей важную роль в электронных структурах фосфонитрильных соединений [а также, в значительно меньшей степени, в триазилах, т. е. соединениях с $(\text{SN})_n$ -кольцами], трудно с уверенностью установить природу этих связей и особенно степень делокализации всех π -электронов вокруг колец. Во всяком случае, существуют «острова» с симметричным распределением плотности π -электронов внутри сегментов NPN ; есть основания полагать, од-

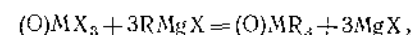
нако, что делокализация носит более обширный характер [13]. Проблема осложняется существованием большого числа возможных орбиталей и отсутствием планарности колец. Это делает невозможным строгое предсказание σ - или π -характера отдельных орбиталей.

20.14. Органические производные

Существует обширная химия соединений P и As с $\text{P}-\text{C}$ - и $\text{As}-\text{C}$ -связями. В настоящее время ежемесячно публикуется около 30 статей по фосфорорганической химии, и теперь достигнуто глубокое понимание механизма многих реакций, таких, как фосфорилирование, имеющих большое значение в биологии.

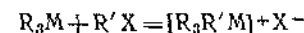
За исключением соединений пентафенила, органические производные представляют собой соединения, содержащие только три или четыре связи с центральным атомом. Висмуторганических соединений мало, и они не очень устойчивы.

Органические производные можно получить самыми различными способами, простейшим из которых является взаимодействие галогенидов или оксогалогенидов с реактивами Гриньяра



Триметилфосфин самопроизвольно воспламеняется на воздухе, но более высокие триалкилы окисляются медленнее. Соединения R_3MO , которые, как показано выше, можно получить из оксогалогенидов или окислением соответствующих соединений R_3M , очень устойчивы. Обычный метод окисления перекисью водорода Ph_3P дает аддукт с H -связями $(\text{Ph}_3\text{PO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, который теряет H_2O_2 только при 160° [14].

Триалкил- и триарилфосфины, арсины и стибины являются хорошими донорами по отношению к d -переходным металлам, и хелатообразующие ди- и трифосфины и арсины широко используют в качестве π -кислотных лигандов (разд. 27.5). Окислы R_3MO также образуют много комплексов, но они действуют просто как доноры. Триалкил- и триарилфосфины, арсины и стибины обычно реагируют с алкил- и арилгалогенидами, образуя четвертичные соли



Соединения стибония образуются с большим трудом и являются наименее характерными. Эти четвертичные соли, за исключением гидроокисей, которые получают в виде сиропообразной массы, являются белыми кристаллическими веществами. Ионы тетрафенилфосфония и арсония используют для осаждения больших анионов, таких, как ReO_4^- , ClO_4^- , и комплексных анионов металлов,

Таблица 20.3

Влияние заместителей на основность аминов и фосфинов

Амин	pK ^a	Угол связи	Фосфин	pK ^a	Угол связи
NH ₃	9,25	107°	PH ₃	-12	93°
MeNH ₂	10,64		MePH ₂	~ 0	
Me ₂ NH	10,72		Me ₂ PH	3,9	
Me ₃ N	9,74	108°	Me ₃ P	8,7	100°

^a Для реакции $MR_3N + H^+ = MR_3NH^+$.

Как показано в табл. 20.3, основность фосфинов и аминов по отношению к протонам весьма различна. Основность аминов относительно постоянна, в то время как основность фосфинов чрезвычайно сильно зависит от степени замещенности. Общую свободную энергию протонизации в водных растворах можно представить в виде трех составляющих: 1) энергии вторичной гибридизации атомов Р или N, 2) энергии образования Р—Н-или N—Н-связи, 3) энергии сольватации. Если предположить, что в четвертичных ионах гибридизация близка к sp^3 , что очевидно из табл. 20.3, то энергия вторичной гибридизации будет относительно мала и примерно одинакова для всех аминов, в то время как для фосфинов она будет вообще больше и будет возрастать при переходе от Me_3P к PH_3 . Грубые расчеты показывают, что энергии протонизации PH_3 и NH_3 в газовой фазе отличаются очень мало, но энергия сольватации NH_4^+ больше энергии сольватации PH_4^+ приблизительно на 20 ккал/моль. Так как

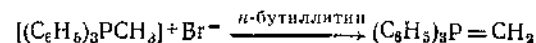
$$\log K_P - \log K_N = \frac{\Delta F_N - \Delta F_P}{2,3RT}$$

при 300° К имеем

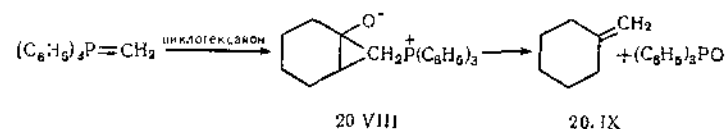
$$pK_N - pK_P \approx \frac{20,000}{(2,3)(1,98)(300)} = 14,5$$

которая показывает, что около 70% разности величин pK можно приписать в этом случае энергии сольватации. Однако энергии сольватации Me_3PH^+ и Me_3NH^+ должны быть почти одинаковы.

Трифенилфосфин — белое кристаллическое вещество; его широко используют в реакции Виттига для синтеза олефинов. Эта реакция заключается в образовании алкилиден- или арилиден-трифенилфосфора при действии бутиллития или другого основания на четвертичный галогенид, например

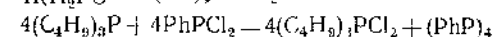
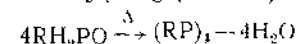
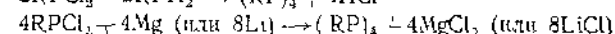
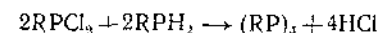


Это промежуточное соединение очень быстро реагирует с альдегидами и кетонами, давая соединения типа (20.VIII), которые в мягких условиях способны выделять окись трифенилфосфина с образованием олефинов (20.IX)

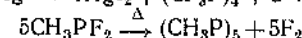
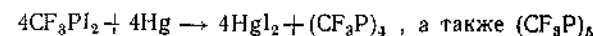


Вызывает интерес обширный ряд диметилмышьяковых соединений, часто называемых соединениями «какодила», например Me_2AsCl — какодилхлорид. Известны также диметилмышьяктетралкилы, такие, как дикакодил $Me_2AsAsMe_2$ и $Et_2AsAsEt_2$.

Склонность фосфора к формированию цепей проявляется при образовании относительно большого ряда устойчивых полифосфинов, полученных в последние годы. Наиболее многочисленными являются циклические полифосфины и особенно типа $(RP)_4$, которые можно выделить при помощи следующих довольно общих реакций [15]:

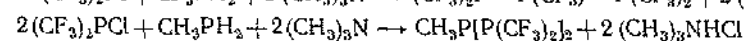
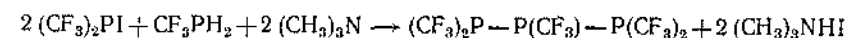


Последнюю реакцию [16] можно использовать также для получения дифосфинов, например из Ph_2P_2Cl , и поэтому она является простым способом получения дифосфинов из легкодоступных материалов. Другими реакциями, пригодными для получения циклических полифосфинов, являются



Для нескольких случаев установлены структуры циклических соединений и показано, что они имеют изогнутые кольца.

Все известные линейные трифосфины содержат CF_3 -группы, их получают при помощи следующих реакций [17]:

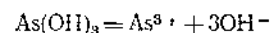


Наконец, известны многочисленные замещенные фтористые соединения с координационным числом 5, такие, как $(C_2F_5)_2PF_3$, $PhPF_3N(C_2H_5)_2$, Ph_3BiF_2 ; спектры ЯМР (^{19}F) этих соединений,

представляющих собой тригональные бипирамиды, позволили объяснить процессы внутримолекулярного обмена лигандами, характерные для таких структур [18 (см. стр. 157)].

20.15. Химия водных растворов катионов

Кроме четвертичных солей, упомянутых в предыдущем разделе, другие катионы Р и As не известны. Несмотря на то что реакция



в незначительной степени может происходить, имеется мало прямых доказательств существования в ощутимых концентрациях трехзарядного катиона As^{3+} даже в сильноокислых растворах.

Сурьма обладает несколько более определенной химией катионов, но только в трехвалентном состоянии; основной характер Sb_2O_3 выражен слабо. Ион « Sb^{3+} » проявляет ярко выраженную склонность к гидролизу, и соединения катиона Sb^{III} в большинстве случаев являются соединениями так называемого антимонил-иона SbO^+ , хотя в некоторых случаях, например $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, известен « Sb^{3+} »-ион. Соли сурьмы легко образуют комплексы с различными кислотами, в которых сурьма входит в ядро анионов, например $[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ и $[\text{Sb}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)]^-$. Последний ион входит в соль, называемую антимонитартратом калия; эта соль — одно из наиболее известных растворимых в воде соединений сурьмы. Маловероятно, что ион SbO^+ существует в каких-либо условиях. Такого иона нет в SbOCl , и известно, что в тартрате присутствует группа SbOH . Три атома кислорода тартрат-иона (со свободной COOH -группой) и неподеленная пара электронов занимают четыре координационных места [19]. Лучше всего его рассматривать в качестве производного антимонит-иона $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$.

Только для висмута существует действительно обширная химия катионов. Водные растворы содержат вполне определенные гидратированные катионы. В нейтральных растворах перхлоратов основными ионами являются $[\text{Bi}_6\text{O}_6]^{6+}$ или его гидратированная форма $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$, а при более высоком значении pH образуются $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3]^{3+}$. Из кислых растворов можно выделить различные гидратированные кристаллические соли, такие, как $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ и двойные нитраты типа $\text{M}_3^{II}[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. При обработке Bi_2O_3 азотной кислотой образуются соли висмута, такие, как $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ и $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$. Такие же соли висмута осаждаются при разбавлении сильноокислых растворов различных соединений висмута. Соли висмута обычно нерастворимы в воде. В растворах соединений Bi^{III} , содержащих избыток галогенид-ионов, существует комплексный анион BiX_4^- .

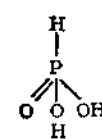
ОКСО-АНИОНЫ

Оксо-анионы как в низшем, так и в высшем валентном состоянии фосфора и мышьяка являются очень важной частью химии элементов Vb группы. Для сурьмы и висмута с более металлическими свойствами образование оксо-анионов менее характерно, а для висмута известны малоизученные висмутаты.

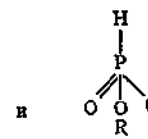
20.16. Кислородсодержащие кислоты фосфора и их анионы

Все кислородсодержащие кислоты фосфора имеют POH -группы, способные к отщеплению иона водорода; атомы водорода в P—H -связи не ионизируются. Известно большое число кислородсодержащих кислот или ионов; некоторые из них очень важны в технике, тем не менее, за исключением простейших видов, структура их не вполне определена до сих пор.

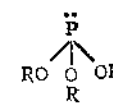
Можно попытаться рассмотреть лишь некоторые структурные принципы и некоторые важнейшие соединения. Следует отметить, что может быть важен оксо-анион, хотя во многих случаях свободную кислоту нельзя выделить, даже если соли ее устойчивы. Известны кислоты, содержащие фосфор в состоянии как низшей, так и высшей степени окисления. Необходимо указать, что кислота, содержащая фосфор в низшей степени окисления, должна иметь атом Р, связанный, как в $\text{P}(\text{OH})_3$, в то время как кислота, содержащая фосфор в высшей степени окисления, должна быть производной от $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_3$. Так как последняя кислота является наиболее устойчивой, можно предположить, что для фосфора этот тип структуры будет преобладающим. Действительно, попытки получить кислородсодержащие кислоты, основанные на трехвалентном фосфоре, ошибочны, поскольку существует таутомерное смещение водорода, как указано на стр. 366. Таким образом, за исключением триэфиров $\text{P}(\text{OR})_3$ (20.XII), свободная кислота с фосфором в состоянии низкой степени окисления, моно- и дизамещенные анионы и эфиры (20.X, XI) — все имеют P—H -связи с четырьмя sp^3 -связями у фосфора.



20.X
 $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$

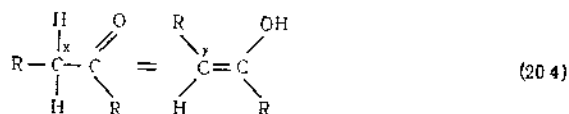
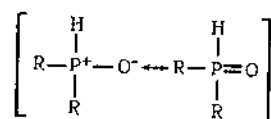
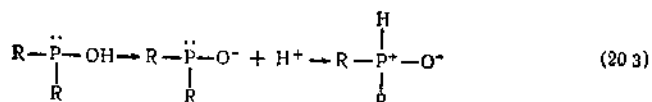


20.XI
Фосфит-эфир



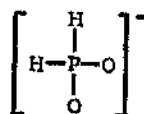
20.XII
Фосфит-триэфир

Этот переход атома водорода, наблюдаемый в кислотах с более низкой степенью окисления Р [уравнение (20.3)], сравним с кето-енольным таутомерным превращением в карбонильных соединениях [уравнение (20.4)], за исключением того что в случае углерода имеет место переход гибридизации для C^* от sp^3 к sp^2 , в то время как для фосфора происходят лишь незначительные изменения.

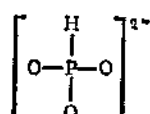


Хотя свободные кислоты, содержащие трехвалентный фосфор, могут существовать только как переходные образования, кинетические данные позволяют предположить, что они присутствуют в концентрациях порядка 1 на 10^{12} . Кето-енольную аналогию можно проиллюстрировать реакцией с серой. Диалкилфосфиты $(RO)_2PHO$ не присоединяют серу, в то время как твердые производные $(RO)_2PONa$ соединяются с ней очень легко.

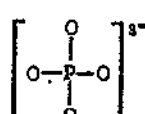
Основные структуры оксо-анионов, содержащих один атом фосфора (20.XIII, 20.XIV и 20.XV), имеют тетраэдрическую или искаженно тетраэдрическую конфигурацию, и Р—О-связи являются преимущественно кратными



20.XIII
Гипофосфит



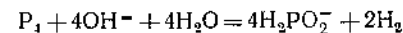
20.XIV
Фосфит



20.XV
Ортофосфат

Низшие кислоты. *Фосфорноватистая кислота* $H[H_2PO_2]$. Наиболее обычным способом получения гипофосфитов является кипячение белого фосфора с гидроксидами щелочных или щелочноземельных

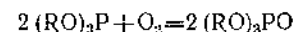
металлов. Основные реакции, по-видимому, следующие:



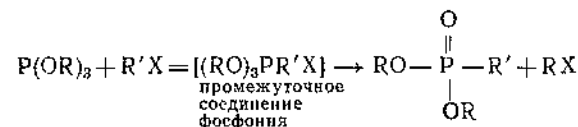
В отличие от фосфитов или фосфатов кальция гипофосфиты кальция растворимы в воде; свободную кислоту можно получить из солей кальция или окислением иодом водных растворов фосфина. Как кислота, так и ее соли — сильные восстановители, сами они при этом окисляются до ортофосфатов. В чистом виде кислота представляет собой твердое белое вещество; это одноосновная кислота ($pK=1,2$). Различными физическими методами, например ЯМР, подтверждено наличие в молекуле PH_2 -группы. Любой или оба атома водорода этой группы можно заместить косвенными методами алкильными группами с образованием моно- или диалкилфосфинистых соединений.

Фосфористая кислота $H_2[HPO_3]$. Как указано выше, эта кислота и ее моно- и диэфиры имеют Р—Н-связи. Свободную кислоту получают взаимодействием PCl_3 или P_4O_6 с водой; чистая кислота представляет собой расплывающееся бесцветное твердое вещество (т. пл. $70,1^\circ$, $pK=1,8$). Наличие Р—Н-связей было подтверждено разными структурными исследованиями, а также образованием ряда моно- и дизамещенных солей. Фосфористая кислота окисляется до ортофосфорной галогенами, двуокисью азота и другими агентами, но реакции протекают медленно и сложно. Моно-, ди- и триэфиры можно получить реакцией спиртов с чистым PCl_3 или в присутствии органических оснований, являющихся акцепторами хлористого водорода. Ионы RPO_3^{2-} называются *фосфонат-ионами*.

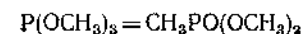
Эфиры фосфористой кислоты $P(OR)_3$; отличительным их свойством является образование донорных комплексов с переходными металлами и другими акцепторами. Они легко окисляются до соответствующих фосфатов



При взаимодействии триэфиров с алкилгалогенидами (реакция Михаэлиса — Арбузова) образуются алкилфосфонаты

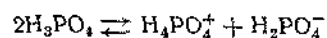


Метилловый эфир легко самопроизвольно изомеризуется с образованием диметилового эфира метилфосфоновой кислоты

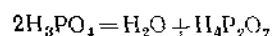


Высшие кислоты. Ортофосфорная кислота H_3PO_4 , обычно называемая фосфорной кислотой, одно из первых изученных и наиболее важных соединений фосфора. Ее получают в огромных количествах обычно в виде сиропообразного 85%-ного раствора прямой реакцией размельченных фосфатных минералов с серной кислотой, а также сжиганием фосфора и последующей гидратацией оксида P_4O_{10} .

Чистая кислота — бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. $42,35^\circ$). Она очень устойчива и ниже $350\text{--}400^\circ$ не проявляет заметных окислительных свойств. При повышенных температурах H_3PO_4 является слабым окислителем по отношению к металлам; она также взаимодействует с кварцем. Свежий расплав H_3PO_4 обладает заметной ионной проводимостью [20], предполагающей аутопротолиз.



При этом может также образовываться пирофосфорная кислота



но это превращение зависит от температуры и при комнатной температуре протекает медленно. H_3PO_4 — трехосновная кислота: при

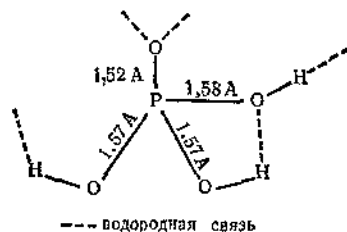


Рис. 20.8. Структура безводной ортофосфорной кислоты.

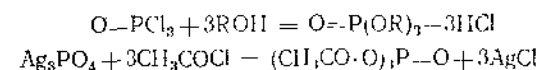
25° $pK_1=2,15$, $pK_2=7,1$ и $pK_3 \approx 12,4$. Чистая кислота и ее кристаллогидраты содержат тетраэдрические группы PO_4 , связанные водородными связями (рис. 20.8). Они сохраняются в концентрированных растворах H_3PO_4 и определяют ее сиропообразную природу. В растворах с концентрацией ниже 50% фосфат-анионы связываются водородными связями с водой легче, чем с другими фосфат-анионами.

Известны разнообразные соли фосфорной кислоты — *фосфаты*. Некоторые из них имеют огромное практическое значение, например фосфат аммония применяют в качестве удобрения, фосфаты щелочных металлов используют для приготовления буферных растворов и т. д. Все природные минералы (фосфаты) являются ортофосфатами, среди них главный — фторапатит. Гидроксоапатиты вместе с карбонатами образуют минеральную основу зубов; роль следов

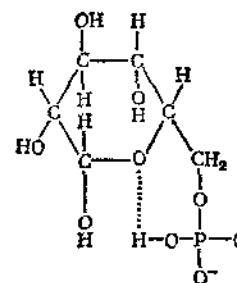
F^- , укрепляющего зубную эмаль, вероятно, связана со структурой, но подробное объяснение этого явления еще отсутствует.

Ортофосфорная кислота и фосфаты образуют комплексы с ионами многих переходных металлов. Осаждение нерастворимых фосфатов из довольно кислых растворов (3—6 н. HNO_3) характерно для катионов с зарядом $4+$ (Ce, Th, Zr, U, Pu и т. д.).

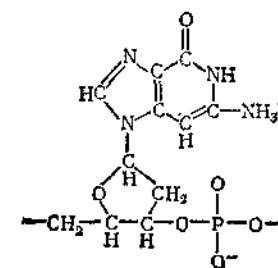
Известно большое число *фосфатных эфиров*. Некоторые из них используют в технике, особенно в качестве растворителей при экстракции ионов металла из водных растворов. Другими важными фосфатами являются фосфаты сахаров и глицерофосфаты. Фосфатные эфиры обычно получают в результате реакций типа



Органические фосфаты играют важную роль в биологических процессах. Фосфаты сахаров важны при фотосинтезе; нуклеиновые кислоты содержат также фосфат. Примерами таких фосфатов являются глюкоза-6-фосфорная кислота (20. XVI) и дезоксирибонуклеиновая кислота (20. XVII, фрагмент цепи).



20. XVI

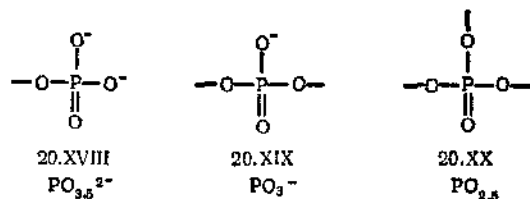


20. XVII

- Скорости гидролиза фосфатных и трифосфатных эфиров (см. ниже), таких, как аденозинтрифосфат, гидролизующийся по связям $\text{C}-\text{O}-\text{P}$, а также вызванные гидролизом изменения энергии имеют важное значение для биологических систем, поскольку осуществление многих реакций обеспечивается изменениями гидролитической свободной энергии. Известно большое число ферментов, катализирующих разрыв и образование $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ -связей.

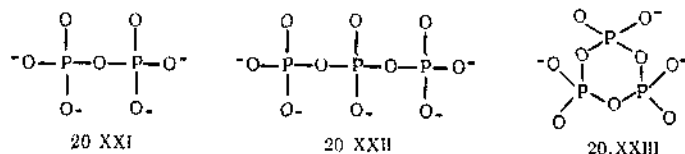
Конденсированные фосфаты. Конденсированными называют фосфаты, содержащие в молекуле или ионе более одного атома фосфора и имеющие $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -связи. Следует отметить, что низшие кислоты также могут образовывать конденсированные соединения, но в этом случае имеется лишь несколько таких примеров.

Для конденсированных фосфатов характерны три основные структурные единицы: конечная (20.XVIII), срединная (20.XIX) и разветвленная (20.XX).



Эти структурные единицы можно различить не только по химическим свойствам, например точка разветвления легко подвергается действию воды, но и по спектрам ЯМР на ядрах ^{31}P . Эти единицы могут соединяться либо а) в цепи, или *полифосфаты*, содержащие два—десять атомов фосфора, либо б) в циклы, или *метафосфаты*, содержащие три — семь или более атомов фосфора в цикле, в) либо в бесконечные *метафосфатные цепи*. Однако не все комбинации основных единиц известны. Некоторыми наиболее важными из них являются:

Линейные полифосфаты, представляющие собой соли анионов общей формулы $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$. Примерами таких соединений являются $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (20.XXI), пиропосфат или диполифосфат, и $\text{M}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (20.XXII) — триполифосфат.



Циклические полифосфаты, являющиеся солями анионов общей формулы $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$, например $\text{M}_3\text{P}_3\text{O}_9$, триметафосфат (20.XXIII), и $\text{M}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, тетраметафосфат; анион последней соли может иметь форму лодки и форму кресла.

Некоторые метафосфаты образуют бесконечные цепи, а не кольца, например KPO_3 [21].

Конденсированные фосфаты обычно получают дегидратацией ортофосфатов при различных температурах (300—1200°), а также соответствующей гидратацией обезвоженных молекул, например



Их получают также добавлением определенных количеств воды или других реагентов к P_2O_5 , при обработке хлорофосфатов фосфатами серебра и т. д. Сложную смесь анионов, которую можно получить, разделяют при помощи ионообменников или хроматографически, как показано на рис. 20.9.

Конденсированные фосфаты образуют растворимые комплексы со многими ионами металлов, и цепочечные фосфаты используют в промышленности для умягчения воды.

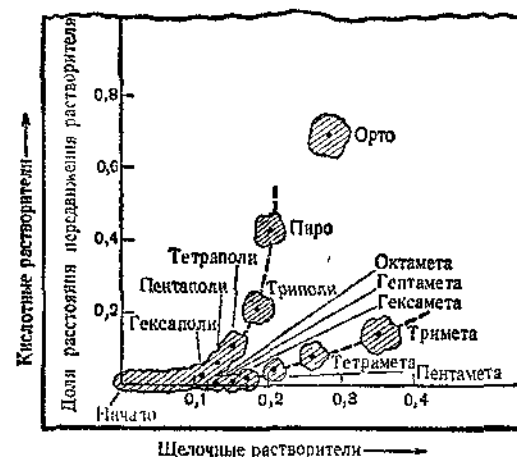


Рис. 20.9. Хроматографическое разделение смесей сложных фосфатов.

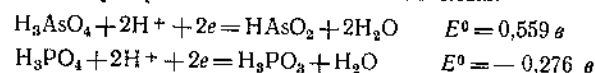
Угол двумерной хроматограммы на бумаге, показывающий положение колец от пентамета- до октаметафосфата относительно положения хорошо известного кольца и цепи фосфатов. Щелочной растворитель перемещался на 23 см за 24 час, кислотный растворитель — на 11,5 см за 5,5 час.

Наиболее важным *циклическим* фосфатом является *тетраметафосфат*, который получают медленным нагреванием до 400° нитрата меди с несколько большим, чем эквивальное, количеством фосфорной кислоты (75%). Натриевую соль можно получить обработкой раствора медной соли Na_2S . При медленном добавлении P_2O_5 к ледяной воде примерно 75% пятиоксида превращается в тетраметафосфорную кислоту.

Фторофосфаты. Наряду с многими другими оксо-анионами фториды могут замещать ОН-группы в фосфате с образованием моно- и дифторофосфатов и эфиров. Установлено, что диалкилэфиры монофторофосфата ингибируют холинэстеразу в организме и являются чрезвычайно ядовитыми. Гексафторофосфат-ион PF_6^- был уже рассмотрен ранее (стр. 350).

20.17. Кислородсодержащие кислоты и анионы мышьяка, сурьмы и висмута

Мышьяк. Природа кислот, содержащих As в состоянии низшей степени окисления, не твердо установлена, и они скорее считаются гидратированными окислами $As_2O_3(aq)$; они легко окисляются даже на воздухе. Однако в солях *арсенит*-анион известен как в виде ортоарсенита, так и в виде более сложных форм. *Мышьяковую кислоту* H_3AsO_4 получают обработкой мышьяка концентрированным раствором азотной кислоты; при этом образуются белые кристаллы $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. В отличие от фосфорной кислоты в кислых растворах H_3AsO_4 является умеренно сильным окислителем:



Мышьяковая кислота является трехосновной, но несколько более слабой, чем фосфорная ($pK_1=2,3$). Арсенаты обычно похожи на ортофосфаты и часто изоморфны им.

Конденсированные анионы мышьяка значительно менее устойчивы, чем конденсированные фосфаты, и вследствие быстрого гидролиза не сохраняются в водных растворах. При дегидратации KH_2AsO_4 образуются три формы метаарсенатов, устойчивых при разных температурах; известно, что одна из форм содержит бесконечную цепь—поли-анион, подобную той, которую образует одна из форм KPO_3 .

Известны также фтороарсенаты, например $M_2[As_2F_8O_2]$, которые содержат атомы мышьяка, октаэдрически координированные четырьмя ионами фтора и двумя мостиковыми атомами кислорода [22].

Сурьма. Кислоты, содержащие сурьму в состоянии низшей степени окисления, не известны. Установлена возможность существования лишь гидратированного окисла $Sb_2O_3(aq)$, но известны вполне определенные соли-антимонаты. Кислоты, содержащие сурьму в высшей степени окисления, известны только в растворах, однако они образуют кристаллические антимонаты типа $K[Sb(OH)_6]$. По-видимому, при некоторых условиях могут образовываться не только SbO_4^{3-} -ионы. Некоторые антимонаты, полученные нагреванием окислов, например $M^I SbO_3$, $M^{III} SbO_4$ и $M_2^{II} Sb_2O_7$, содержат октаэдры SbO_6 и отличаются только способом связывания их в решетке. Эти соединения лучше всего считать смешанными окислами.

Висмут. При обработке сильнощелочной суспензии $Bi(OH)_3$ газообразным хлором или другим сильным окислителем образуются висмутаты; однако таким способом эти соединения нельзя получить в состоянии высокой чистоты. Это может быть достигнуто нагреванием смеси Na_2O_2 и Bi_2O_3 , когда образуется $NaBiVO_3$. В кислых растворах висмутаты проявляют сильные окислительные свойства.

Литература

- Bent H. A., J. Inorg. Nuclear Chem., 19, 43 (1961).
Углы и длины гибридных связей в PX_3 , X_3PO и X_3PS .
Berlin K. D., Butler G. B., Chem. Rev., 60, 243 (1960).
Получение и свойства окиси фосфина.
Booth G., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6, 1 (1964).
Комплексы переходных металлов с фосфином, арсином и стибином.
Cadogan J. G., Quart. Rev., 16, 208 (1962).
Окисление соединений PR_3 .
Clark V. M., Proc. Chem. Soc., 1964, 129; Angew. Chem. (Internat.), 3, 678 (1964).
Фосфорилирование в органической химии и биохимии.
Crofts P. C., Quart. Rev., 12, 34 (1958).
Химические свойства соединения с P—C-связями.
Doak G. O., Freedman L. D., Chem. Rev., 61, 31 (1961).
Структуры и свойства диалкилфосфонатов.
Frank A. W., Chem. Rev., 61, 389 (1961).
Фосфоновые кислоты и их производные.
George J. W., Progr. Inorg. Chem., 2, 33 (1960).
Галогениды и оксогоалогениды элементов Vb и Vlb групп.
Gillespie R. J., J. Am. Chem. Soc., 82, 5978 (1960).
Валентность и тип связи в галоридах и галогенидах.
Grayson M., Griffith E. J. (eds.), Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. I. Interscience-Wiley, New York, 1964.
Синтез фосфорорганических соединений; реакции Михаэлиса — Арбузова и нуклеофильного замещения; низшие оксо- и конденсированные фосфаты.
Hartley S. B., et al., Quart. Rev., 17, 204 (1963).
Термохимия соединений фосфора.
Heath D. F., Organophosphorus Poisons. Pergamon Press, London, 1961.
Holmes R. R., J. Chem. Educ., 40, 125 (1963).
Обзор галогенидов фосфора.
Hudson R. F., Pure Appl. Chem., 9, 371 (1964); Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 5, 347 (1964).
Структуры и реакционная способность фосфорорганических соединений.
Последнее сообщение содержит также дискуссию по $d\pi-p\pi$ -связям.
Hudson R. F., Green M., Angew. Chem. (Internat.), 2, 11 (1963).
Стереохимия реакций замещения у атома фосфора.
Huey J. E., J. Chem. Educ., 40, 153 (1963).
Обзор соединений с P—P-связями.
Jones R. A. Y., Katritsky A. R., Angew. Chem. (Internat.), 1, 32 (1962).
ЯМР-спектры ^{31}P ; экспериментальные данные и литература.
Kolditz L., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., Vol. 7 (1965).
Галогениды фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута.
Kosolapoff G. K., Organophosphorus Compounds, Wiley, New York, 1950.
Mayer L., Progr. Inorg. Chem., 5, 27 (1963).
Химия первичных, вторичных и третичных фосфинов.
Mann F. G., Progr. Stereochem., 2, 196 (1958).
Стереохимия N, P, As, Sb и Bi.
Märkl G., Angew. Chem. (Internat.), 4, 1023 (1965).
Гетероциклы, содержащие фосфор.
Mooney R. W., Ais M. A., Chem. Rev., 61, 433 (1961).
Фосфаты щелочноземельных элементов.
Paddock N. L., Roy. Inst. Chem. Lecture, 1962, № 2.
Структуры и реакции соединений фосфора.
Quart. Rev., 18, 168 (1964).
Замещенные фосфонитрила.

- Paddock N. L., Searle H. T. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1, 348 (1959).
 Галогениды фосфонитрила и их производные.
 Payne D. S., Quart. Rev., 15, 173 (1961).
 Галогениды P, As, Sb и Bi.
 Payne D. S., in Non-Aqueous Solvent Systems, Academic Press, New York, 1965.
 Галогениды и оксогоалогениды элементов V группы как растворители.
 Schmutzbach C. D., Progr. Inorg. Chem., 4, 275 (1962).
 Соединения фосфонитрила.
 Schmutzler R., Angew. Chem. (Internat.), 4, 496 (1965).
 Химия и ЯМР-спектры пятикоординационных фторфосфоранов (R_nPF_5-n).
 Thilo E., Angew. Chem. (Internat.), 4, 1061 (1965).
 Структуры конденсированных фосфатов.
 Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, 1962.
 Van Wazer J. R., Phosphorus and Its Compounds, Vol. II, Interscience, New York-London, 1958.
 Исчерпывающий обзор всех стадий развития химии фосфора. Т. II. Технология, биологические функции и применение фосфора.
 Van Wazer J. R., Callis C. F., Chem. Rev., 58, 1011 (1958).
 Комплексообразование металлов с фосфатами.
 Yost D. M., Russell H., Systematic Inorganic Chemistry (of the 5th and 6th Group Elements), Prentice-Hall, New York, 1946.
 Старые, но очень полезные данные по некоторым разделам химии фосфора.
 1. Denny D. B., Relles H. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 3879 (1964).
 2. Rundqvist S., Arkiv för Kemi, 20, 67 (1963).
 3a. Roper W. R., Wilkins C. J., Inorg. Chem., 3, 1408 (1964).
 3b. Atkinson J. R., Jones T. P., Baughan E. C., J. Chem. Soc., 1964, 5808.
 4a. Haight G. P., Jr., et al., Inorg. Chem., 3, 195 (1964); 4, 249 (1965).
 4b. Chem. and Eng. News., Sept., 27, 1965, p. 50.
 5. O'Leah G. A., J. Am. Chem. Soc., 87, 1103 (1965).
 6. Leung Y. C., Waser J., J. Chem. Phys., 60, 539 (1965).
 7. Baudler M., Fricke G., Z. anorg. Chem., 320, 11 (1963).
 8. Hershaft A., Corbett J. D., Inorg. Chem., 2, 979 (1963).
 9. Corbett J. D., Rundle R. E., Inorg. Chem., 3, 1408 (1964).
 10. Becker K. A., Plieth K., Stranski I. N., Progr. Inorg. Chem., 4, 1 (1962).
 11. Silverman M. S., Inorg. Chem., 4, 587 (1965).
 12. Bullen G. J., J. Chem. Soc., 1962, 3193.
 13. Grushkin B., Sanchez M. G., Rice R. G., Inorg. Chem., 3, 623 (1964).
 14. Craig D. P., Paddock N. L., J. Chem. Soc., 1962, 4118.
 15. Copley D. B., Fairbrother F., Miller J. R., Thompson G., Proc. Chem. Soc., 1964, 300.
 16. Henderson W. A., Jr., Epstein M., Seichter F. S., J. Am. Chem. Soc., 85, 2462 (1963).
 17. Frazier S. E., Nielsen R. P., Sisler H. H., Inorg. Chem., 3, 292 (1964).
 18. Burg A. B., Nixon J. F., J. Am. Chem. Soc., 86, 356 (1964); Burg A. B., Joshi K. K., J. Am. Chem. Soc., 86, 353 (1964).
 19. Muettterties E. L., Mahler W., Packer K. J., Schmutzler R., Inorg. Chem., 3, 1298 (1964); Muettterties E. L., Mahler W., Inorg. Chem., 4, 119 (1965).
 20. Grdenić D., Kamenar B., Acta Cryst., 18, 197 (1965).
 21. Munsen R. A., J. Phys. Chem., 68, 3374 (1964).
 22. Jost K. H., Acta Cryst., 16, 623 (1963).
 23. Dunken H., Haase W., Z. Chem., 3, 433 (1963).

21

VI ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ:
S, Se, Te, Po

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

21.1 Электронные структуры, валентность и
стереохимия

Внешние электронные конфигурации элементов VI группы и некоторые другие их свойства приведены в табл. 21.1.

Таблица 21.1

Некоторые свойства элементов VI группы

Элемент	Электронная конфигурация	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Радиус X^{2-} , Å	Ковалентный радиус $-X-$, Å	Электроотрицательность
S	[Ne]3s ² 3p ⁴	119 ^a	444,6	1,90	1,04	2,44
Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	217	684,8	2,02	1,17	2,48
Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	450	1390	2,22	1,37	2,01
Po	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	254	962	2,30		1,76

^a Для моноклинной S (см. текст).

Вследствие того что электронные структуры элементов VI группы приближаются к конфигурациям атомов соседних инертных газов, эти элементы проявляют ярко выраженные неметаллические свойства, за исключением полония и в какой-то мере теллура. Все их соединения по существу ковалентны, как и соединения других неметаллических элементов. Понятие состояния окисления имеет только формальное значение. Некоторые соединения, образованные этими элементами, можно рассматривать как стремление завершить электронную конфигурацию инертного газа, для чего им не хватает двух электронов. Так, они образуют халькогениды (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}), хотя существование этих ионов, кроме сочетания с наиболее электроположительными элементами, маловероятно. Кроме того, эти элементы образуют соединения, в молекуле которых имеются две двух-электронные связи, например $(CH_3)_2S$, H_2S , SCl_2 и т. д., ионные частицы с одной связью и одним отрицательным зарядом, например

RS^- , или с тремя связями и одним положительным зарядом, например R_3S^+ .

Кроме соединений, в которых эти элементы проявляют валентность, равную двум, они могут образовывать соединения с состоянием окисления IV или VI с четырьмя, пятью или шестью связями. Теллур образует восьмикоординированный ион TeF_8^{2-} . Некоторые примеры соединений элементов VI группы и их стереохимия приведены в табл. 21.2.

Таблица 21.2

Соединения элементов VI группы и их стереохимия

Степень окисления	Число связей	Геометрическая модель	Примеры
II	2	Угол	Me_2S , H_2Te
	3	Пирамида	Me_3S^+
	4	Плоский квадрат	$Te(SC(NH_2)_2)_2Cl_2$
IV	2	Угол	SO_2
	3	Пирамида	SF_3^+ , OSF_2 , SO_3^{2-}
	4	Плоский треугольник	$(SeO_2)_n$
	4	φ-Тригональная бипирамида	SF_4 , RSF_3 , Me_2TeCl_2
	5	Тетраэдр	Me_2SO^+
	5	φ-Октаэдр	$SeOCl_2$, py_2 , SF_5^- , TeF_5^-
VI	6	Октаэдр	$SeBr_6^{2-}$, Pol_6^{2-}
	3	Плоский треугольник	$SO_3(g)$
	4	Тетраэдр	SeO_4^{2-} , $SO_3(тв)$, SeO_2Cl_2
	5	Тригональная бипирамида	SOF_4
	6	Октаэдр	RSF_6 , SeF_6 , $Te(OH)_6$
	8 (?)	?	$TeF_8^{2-}(?)$

21.2. Общая характеристика группы

Очень заметны различия в химии кислорода и других элементов VI группы, но свойства S, Se, Te и Po значительно менее различаются между собой. От кислорода их отличают следующие свойства:

1. Меньшая электроотрицательность элементов S—Po уменьшает ионный характер тех соединений, которые формально являются аналогами соединений кислорода, изменяет относительную устойчивость различного рода связей и значительно уменьшает осуществимость водородных связей.

2. Максимальное координационное число не ограничивается значением 4, и валентность не ограничивается значением 2, как в случае кислорода, поскольку *d*-орбитали могут принять участие в образовании связей. Так, сера образует различные шестикоординационные соединения, например SF_6 . Для теллура характерно координационное число шесть.

3. Сера (но не Se и Te) проявляет ярко выраженную склонность к образованию цепей из атомов, образуя различные классы соединений, не характерные для кислорода, селена или теллура, например полисульфид-ионы S_n^{2-} , сульфаны XS_nX (где X может быть H, галоген, —CN или —NR₂), политионовые кислоты $HO_3SS_nSO_3H$ и их соли. Хотя селен и теллур не проявляют столь ярко выраженного стремления к образованию цепей из атомов в соединениях, как сера, но в свободном виде они способны образовывать кольца (только селен) и длинные цепи. Так как валентность равна двум, эти цепи неразветвленные.

В ряду S—Po свойства элементов закономерно изменяются с увеличением размера атомов, уменьшением электроотрицательности и т. д. Можно отметить следующие закономерности:

1. Уменьшение термической устойчивости соединений H_2X . Так, H_2Te является эндотермическим соединением.

2. Усиление металлических свойств элементов.

3. Увеличение склонности к образованию анионных комплексов, таких, как $SeBr_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$, Pol_6^{2-} .

4. Уменьшение прочности соединений в высокоокисленном состоянии.

5. Появление катионного характера у Po и в меньшей степени у Te. Так, TeO_2 и PoO_2 способны образовывать ионные решетки и реагируют с галогеноводородными кислотами с образованием галогенидов Te^{IV} и Po^{IV} , а PoO_2 образует гидроокись $Po(OH)_4$. Известны, но плохо изучены «соли» Te и Po, такие, как $Po(SO_4)_2$.

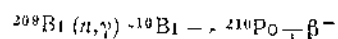
Использование *d*-орбиталей. Кроме способности атомов элементов S—Po предоставлять *d*-орбитали для гибридизации с *s*- и *p*-орбиталями с образованием более четырех σ-связей с другими атомами, сера (особенно), а также селен часто используют *dl*-орбитали для образования кратных связей. Так, например, в сульфат-ионе, в котором *s*- и *p*-орбитали использованы для σ-связывания, укороченность расстояния S—O указывает на возможность возникновения связей, имеющих в значительной мере характер кратных связей. Наиболее удобно это объяснить тем, что пустые *dl*-орбитали серы принимают электроны с заполненных *рл*-орбиталей кислорода (стр. 254). Подобные *dl*—*рл*-связи встречаются в соединениях фосфора, но для серы они, очевидно, более характерны. Некоторые примеры будут приведены в этой главе.

ЭЛЕМЕНТЫ

21.3. Распространение

Сера широко распространена в природе в свободном виде, в форме H_2S и SO_2 , в многочисленных сульфидных рудах, в виде различных сульфатов, таких, как *гипс* и *ангидрит* ($CaSO_4$), сульфат магния и т. д. Селен и теллур встречаются гораздо реже и чаще всего в виде примесей селенидов и теллуридов в сульфидных рудах. Их часто извлекают из дымовой пыли камер для обжига серной руды, особенно руд Ag и Au, а также из пыли свинцовых камер при производстве серной кислоты.

Полоний встречается в минералах урана и тория как продукт радиоактивного распада. Впервые его выделили из урановой смолки, в которой он содержится менее 0,1 мг на 1 т. Наиболее доступным изотопом, применяемым в химии, является ^{210}Po , испытывающий α -распад с периодом полураспада 138,4 дня. В настоящее время его получают (от миллиграммов до граммовых количеств) при облучении висмута в ядерных реакторах



От висмута полоний отделяют возгонкой или различными химическими методами. Известны также и другие изотопы. Изучение химических свойств полония осложняется интенсивным α -излучением, разрушающим растворы и твердые вещества, сопровождающимся большим выделением теплоты и требующим применения специальных защитных устройств.

21.4. Структура серы в свободном виде [1]

В любом из трех агрегатных состояний (твердом, жидком и газообразном) структура серы очень сложна. Здесь будут рассмотрены только самые важные и определенные факты.

Наиболее обычными являются две кристаллические модификации серы. Первая, ромбическая — единственная форма, устойчивая при обычной температуре. Вторая, моноклинная, устойчива начиная с $95,5^\circ$ ($368,46^\circ K$). Так как энтальпия этого перехода очень мала ($0,096$ ккал/г-атом) и процесс протекает медленно, то при быстром нагревании можно сохранить ромбическую серу вплоть до ее точки плавления ($112,8^\circ$). Истинная точка плавления моноклинной серы 119° , но часто она плавится при температуре на несколько градусов ниже вследствие разрушения молекул S_8 . Ромбическая и моноклинная сера содержат циклические молекулы S_8 , имеющие форму короны [2a]. Структура ромбической серы приведена на рис. 21.1. Обе формы хорошо растворимы в органических раствори-

телях, особенно в сероуглероде. Измерение молекулярных весов в таких растворах показало, что при обычной температуре в них присутствуют кольца S_8 . При кристаллизации серы, растворенной в иодоформе, получают, однако, игольчатые кристаллы — соединения с переносом заряда $CHI_3 \cdot 3S_8$. В этих соединениях каждый атом серы связан с атомом серы кольца S_8 ; известны изоморфные соединения с PI_3 , AsI_3 и SbI_3 [26].

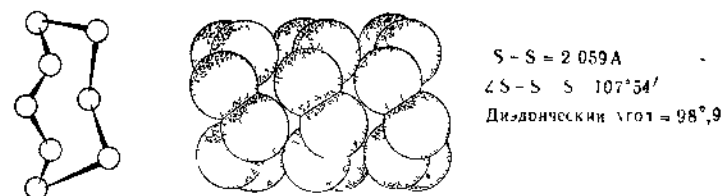


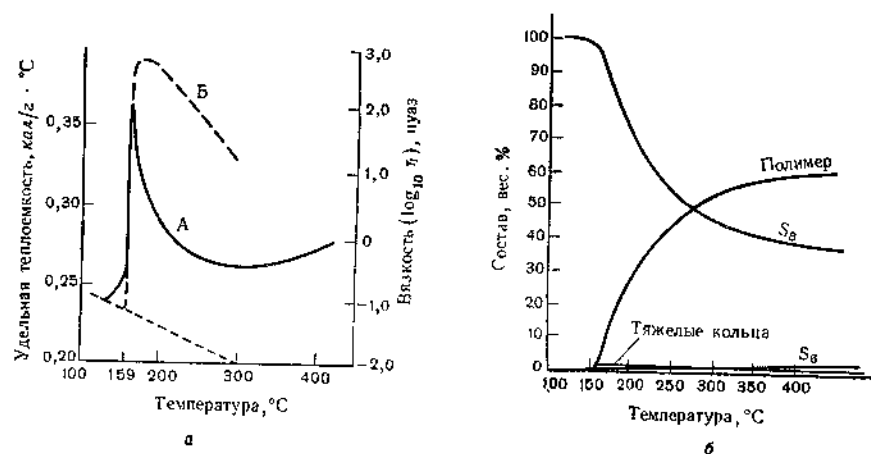
Рис. 21.1 Структура ромбической серы, в которой слои циклических молекул S_8 связаны между собой

Третью кристаллическую модификацию серы, так называемую *Sr* или серу Энгеля, можно получить вливанием раствора $Na_2S_2O_3$ в концентрированную соляную кислоту при 0° с последующей экстракцией толуолом, из которого сера быстро выкристалливается. Гексагональные кристаллы серы не очень устойчивы — в течение нескольких часов они превращаются в смесь пластической и ромбической серы. Кристаллы содержат кольца S_8 , имеющие конфигурацию кресла. Длина $S-S$ -связи равна $2,06 \pm 0,02 \text{ \AA}$, что в пределах точности измерения совпадает с длиной связи в кольце S_8 ромбической серы. Превращение в пластическую и ромбическую серу происходит при раскрытии колец S_8 с образованием цепей и при частичном формировании колец S_8 .

Пластическую или аморфную серу можно получить резким охлаждением жидкой серы, нагретой до 160° и выше, например при вливании ее в воду. Из получившейся массы можно вытянуть волокна со значительно упругими свойствами, рентгеноструктурные исследования их показали, что волокна состоят из спиральных цепей, образованных атомами серы, по десять атомов на три витка спирали [3]. Аморфную серу можно получить и иными путями, но во всех случаях она нерастворима в органических растворителях и медленно переходит в кристаллическую модификацию.

Жидкую серу интенсивно изучали. В точке плавления и при несколько более высокой температуре это желтая, прозрачная и подвижная жидкость. Выше 159° сера быстро становится коричневой, вязкость с увеличением температуры до 200° возрастает, а при дальнейшем повышении температуры падает. В точке кипения ($444,60^\circ$) сера вновь представляет собой довольно подвижную жидкость. Эти

изменения вязкости, а также удельной теплоемкости в зависимости от температуры (рис. 21.2) объясняют следующим образом. Кольца S_8 , присутствующие в твердых кристаллах, с повышением температуры становятся неустойчивыми. Полагают, что шести- и четырехчленные кольца могут находиться в равновесии с восьмичленными, но это твердо не установлено. Особенно важно, однако, образование открытых цепей при гомолитическом разрыве связи $S-S$ в кольце



Р и с. 21.2. а — Удельная теплоемкость (А) и вязкость (Б) жидкой серы; б — приблизительный состав жидкой серы, показывающий области существования разных ее форм (G e e G., Sci. Progr., 1955, 193).

S_8 . Такие цепи являются свободными радикалами, фактически бирадикалами, они в свою очередь атакуют другие кольца и цепи, так что в конечном счете при любой температуре устанавливается равновесие между кольцами и цепями разной длины. Методом ЭПР в расплавленной сере на концах цепей были обнаружены радикалы. Их концентрация $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 300° . Полагают, что максимальная длина цепи $5-8 \cdot 10^5$ атомов достигается при температуре 200° , при которой вязкость имеет максимальное значение. Состояние системы чувствительно к определенным примесям, таким, как иод, который может стабилизировать концы цепей, например за счет образования связей $S-I$. При образовании полимеров практически каждая связь $S-S$ в кольце S_8 заменяется связью $S-S$ в линейном полимере и общую теплоту полимеризации следует считать близкой нулю. Энтальпия превращения S_8 в полимер при критической температуре полимеризации (159°) оказалась равной $3,2$ ккал/моль. Из рис. 21.2 виден также приблизительный состав жидкой серы в интервале от точки плавления до точки кипения.

Известно, что *парообразная сера* также состоит из нескольких равновесных форм, причем полагают, что наиболее важными из них являются S_8 , S_6 , S_4 и S_2 . За исключением первой и последней структуры, другие промежуточные формы точно не известны. Если предположить, однако, что все формы присутствуют одновременно, то данные по измерению плотности пара при 450° и 500 мм рт. ст. требуют, чтобы перечисленные выше формы содержались в следующих количествах: S_8 54%; S_6 37%; S_4 5%; S_2 4%. С повышением температуры или уменьшением давления растет содержание S_2 , а при очень высокой температуре становится заметной диссоциация S_2 на атомы. В интервале от 25° до точки кипения пар содержит ощутимые количества всех форм S_n с $2 \leq n < 10$, и есть основания предположить, что частицы S_3-S_{10} являются скорее циклическими, чем линейными [4]. Если пар серы при температуре и давлении, соответствующих высокому содержанию S_2 , быстро охладить в жидком азоте, то образуется густо окрашенное твердое парамагнитное вещество, неустойчивое при температуре выше -80° . Оно состоит из молекул S_2 , подобных O_2 , и молекула S_2 является парамагнитной с двумя неспаренными электронами [5].

21.5. Структуры селена, теллура и полония в свободном виде

Селен так же, как и сера, образует несколько модификаций [1a], которые изучены меньше, чем модификации серы; модификации селена имеют некоторую аналогию с модификациями серы, но, кроме того, и отчетливые различия. Существуют две кристаллические модификации селена — ромбическая и моноклинная, которые почти определенно состоят из колец Se_8 . Обе модификации Se довольно легко растворяются в сероуглероде, и измерение молекулярных весов этих растворов подтверждает наличие колец Se_8 . Выпаривание темно-красного сероуглеродного раствора при температуре ниже 72° приводит к образованию двух кристаллических форм. Обе термодинамически неустойчивы по отношению к серой кристаллической модификации, которую можно получить: а) нагреванием ромбической или моноклинной форм, б) выпариванием сероуглеродного раствора при температуре выше 75° или в) медленным охлаждением расплавленного селена. Эта серая форма, не имеющая аналога среди модификаций серы, состоит из бесконечных цепей атомов селена, образующих спирали вокруг осей, параллельных одной из осей кристалла. Хотя между соседними атомами в каждой цепи имеется довольно прочная простая связь, вполне очевидно, что существует слабое взаимодействие металлического характера и между соседними атомами различных цепей. Поэтому серая форма напоминает металл и по внешнему виду и до некоторой степени по свойствам. Она

несравнима по темновой электропроводности с истинными металлами и в заметной степени проявляет фотопроводимость.

Только одна аллотропная модификация *теллура* известна вполне определенно. Это серебристо-белая полуметаллическая форма, изоморфная серой форме селена. Подобно последней, она фактически нерастворима ни в одном из растворителей, за исключением тех, с которыми она реагирует химически. Серая форма селена и теллур образуют непрерывный ряд твердых растворов, которые, по-видимому, содержат цепи из более или менее беспорядочно чередующихся атомов селена и теллура.

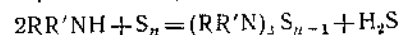
В парах селена и теллура концентрация парамагнитных молекул Se_2 и Te_2 и атомов Se и Te при сравнимых температуре и давлении намного выше содержания молекул S_2 и атомов S в паре серы. Это указывает на уменьшение тенденции к полимеризации.

Проявление металлических свойств элементов VI группы наиболее ярко выражено у полония. В то время как сера является истинным непроводящим веществом (уд. сопротивление $2 \cdot 10^{23} \mu\Omega \cdot \text{см}$), селен (уд. сопротивление $2 \cdot 10^{11} \mu\Omega \cdot \text{см}$) и теллур (уд. сопротивление $2 \cdot 10^5 \mu\Omega \cdot \text{см}$) занимают промежуточное положение по электропроводности, а температурный коэффициент сопротивления всех трех элементов отрицателен, что обычно характерно для неметаллов. Полоний в каждой из двух аллотропных модификаций имеет сопротивление, свойственное истинным металлам ($\sim 43 \mu\Omega \cdot \text{см}$), и положительный температурный коэффициент. Низкотемпературная модификация, устойчивая до $\sim 100^\circ$, имеет кубическую структуру, а высокотемпературная — ромбоэдрическую. В обеих формах полоний проявляет координационное число шесть.

21.6. Химические свойства элементов в свободном виде

Сера, селен и теллур — умеренно реакционноспособные вещества. При нагревании они сгорают на воздухе с образованием двуокисей SO_2 , SeO_2 и TeO_2 . Они непосредственно реагируют с галогенами, многими металлами и неметаллами. Сера, селен и теллур не реагируют с кислотами, не обладающими окислительными свойствами, но Po растворяется в серной, плавиковой, соляной кислотах и в концентрированном растворе азотной кислоты, что вполне согласуется с металлическим характером Po. При нагревании S, Se и Te реагируют с концентрированными растворами серной или азотной кислот. Сера растворяется в дымящей серной кислоте с образованием растворов, окрашенных в цвета от желтого до голубого и содержащих парамагнитные частицы пока еще не установленного состава. Сера растворяется также в аминах, таких, как пиперидин, с образованием окрашенных растворов N,N'-политиобисаминов, в которых со-

держатся свободные радикалы (~ 1 на 10^4 атомов S).



Многие реакции с участием серы катализируются аминами и могут происходить с образованием свободных радикалов при разрыве S—S-связи. Сера, селен и в меньшей степени теллур могут растворяться в растворах своих анионов S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} с образованием поли-анионов S_n^{2-} , Se_n^{2-} и Te_n^{2-} .

Сера и селен реагируют со многими органическими соединениями, например с насыщенными углеводородами, которые при этом дегидрируются. Реакция серы с олефинами чрезвычайно важна, так как ее используют для вулканизации (образование серных мостиков между цепями) природного и синтетического каучуков. Некоторые важнейшие реакции с участием серы, вполне типичные для селена и теллура, приведены на рис. 21.3.

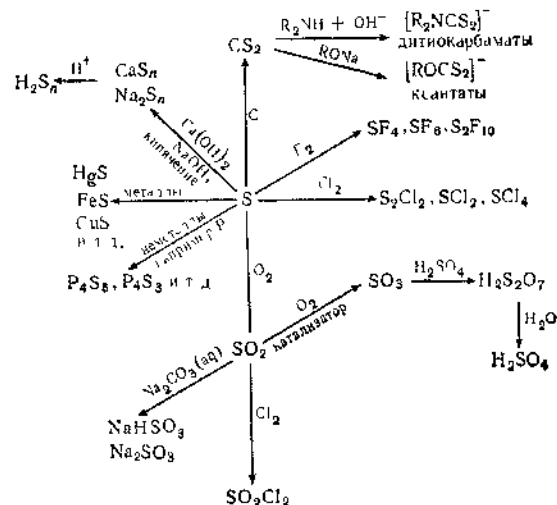
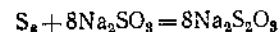
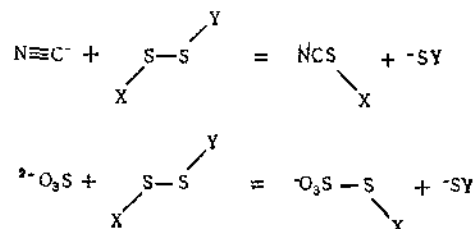


Рис. 21.3. Некоторые химические свойства серы.

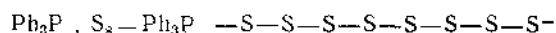
Очевидно, все реакции, в которые вступает S_8 , требуют раскрытия кольца и образования при этом либо цепей из атомов серы, либо соединений, содержащих такие цепи из атомов серы. Многие реакции серы можно объяснить необходимостью нуклеофильного воздействия на S—S-связи. Так, даже относительно простая неорганическая реакция, а именно взаимодействие S_8 с Na_2SO_3 с образованием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, является сложной, так как в противном случае она не могла бы протекать, поскольку ей следовало бы быть реакцией 9-го (!) порядка



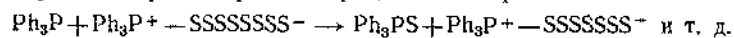
Для соединений с S—S-связями энергию активации S_N2 -нуклеофильного воздействия можно скоррелировать с длиной S—S-связи: чем короче связь, тем выше энергия активации, что согласуется со слабыми акцепторными свойствами несвязывающих орбиталей S в отношении присоединения нуклеофилов, вступающих в реакции, такие, как



Было показано, что другие «простые» реакции, например взаимодействие серы с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ с образованием $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$, также включают нуклеофильное воздействие



за которым следует скорость определяющая реакция



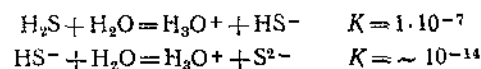
Дальнейшее обсуждение реакций с участием серы выходит за пределы этого раздела [1а, 6].

Бинарные соединения

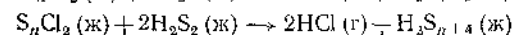
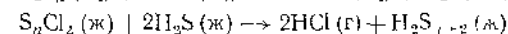
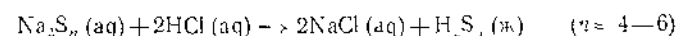
21.7. Соединения с водородом

Все простые соединения с водородом—гидриды MH_2 —чрезвычайно ядовитые газы с отвратительным запахом. Водородные соединения S, Se, Te наиболее легко образуются при взаимодействии халькогенидов с кислотодами. H_2Po можно приготовить только в следовых количествах при растворении магния (покрытого полонием) в 0,2 н. HCl . Термическая устойчивость и прочность связей уменьшается от H_2S к H_2Po . Хотя чистый H_2Se термически устойчив до 280° [7], H_2Te и H_2Po термодинамически неустойчивы по отношению к составляющим их элементам в свободном виде. В водных растворах все водородные соединения ведут себя как слабые кислоты, причем константа диссоциации возрастает с увеличением атомного номера. В том же направлении увеличивается их общая реакционная способность. Из указанных соединений наиболее важным является сероводород. Он растворяется в воде, образуя приблизительно

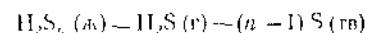
но 0,1 М раствор при давлении 1 атм. Равновесия диссоциации в растворе можно записать следующим образом:



Высшие водородные соединения известны только для серы, их называют *сульфанами*. Низшие члены от H_2S_2 до H_2S_6 можно выделить в чистом виде, тогда как высшие члены получены пока только в смесях. Все сульфаны представляют собой желтые жидкости, вязкость которых возрастает с увеличением длины цепи. Их можно приготовить в больших количествах следующим образом:



Масла, получаемые в результате первой реакции, можно подвергнуть крекингу; фракционная перегонка позволяет получить в чистом виде от H_2S_2 до H_2S_6 , тогда как высшие сульфаны получают другими реакциями. Хотя все сульфаны термодинамически неустойчивы



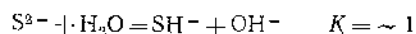
но эта реакция протекает достаточно медленно и сульфаны могут сохраняться в течение значительного периода. Все они весьма реакционноспособны.

21.8. Халькогениды металлов

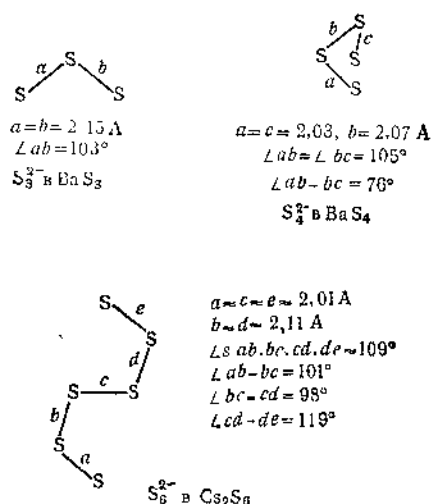
Большинство элементов в свободном виде с ярко выраженным металлическим характером реагируют непосредственно с S, Se, Te и, насколько известно, с Po. Часто взаимодействие происходит очень легко, например ртуть реагирует с серой при комнатной температуре. Можно получить разнообразные бинарные соединения со сложными структурами. Природа продуктов обычно зависит также от соотношения концентраций реагирующих веществ, от температуры реакции и других условий. Многие элементы образуют разные соединения и иногда длинные ряды соединений с данным халькогеном. Здесь лишь кратко будут описаны некоторые наиболее важные типы этих соединений — в основном сульфиды, наиболее изученные, а селениды и теллуриды во многом часто весьма близки им.

Ионные сульфиды. Только наиболее электроположительные элементы — щелочные и щелочноземельные — образуют по существу ионные сульфиды. Они являются сульфидами, растворяющимися в

воде и кристаллизующимися в простых решетках ионного типа, например образуют решетку антифлюорита для сульфидов щелочных металлов (и многих других халькогенидов) и решетку каменной соли для сульфидов щелочноземельных металлов (и многих других халькогенидов). В водных растворах сульфид-ион энергично гидролизуется



Водные растворы полисульфидов можно получить кипячением растворов сульфидов с серой. Из таких растворов, а также другими методами можно выделить полисульфиды в кристаллическом состоянии. Известны три полисульфида, Cs_2S_8 , BaS_8 и BaS_4 (рис. 21.4), в которых установлена структура поли-аниона.

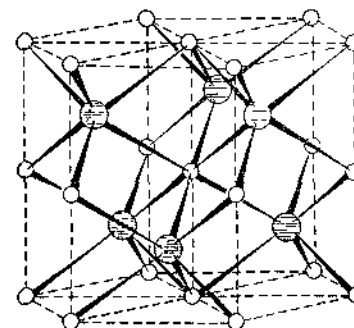


Р и с. 21.4 Структуры характерных полисульфид-анионов.

Другие металлические сульфиды. Большинство металлических сульфидов нельзя правильно описать, если считать их в основном ионными. Часто они имеют своеобразную стехиометрию, чаще это скорее нестехиометрические фазы, чем соединения в классическом понимании, очень часто полиморфные соединения и многие из них имеют свойства сплавов или полупроводников. Сульфиды металлов более ковалентны, чем окислы, поэтому имеется только ограниченная и, конечно, не стехиометрическая аналогия между окислом и сульфидом данного металла. Очень часто в действительности сульфид и окисел характеризуются одинаковыми эмпирическими формула-

ми, но имеют различные структуры. Для иллюстрации этих обобщений можно рассмотреть следующие примеры.

Несколько сульфидов переходных металлов, например FeS , CoS , NiS , имеют структуру, называемую *структурой арсенида никеля* и показанную на рис. 21.5. В этой структуре каждый атом металла окружен октаэдрически шестью атомами серы, но также близко к нему расположены два других атома металла. Это расстояние металл — металл равно 2,60—2,68 Å в FeS , CoS , NiS , и при таком расстоянии может осуществляться значительное связывание металл —



Р и с. 21.5. Структура $NiAs$ (заштрихованные кружки — атомы As). Атом Ni в центре октаэдрически окружен 6 атомами As , и к нему прилегают 2 соседних атома Ni , копланарных четырем атомам As (Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1915, p. 387).

металл, вследствие чего эти соединения проявляют свойства сплавов или полупроводников. Отметим, что такие структуры ни в коей мере не подобны структурам ионных солей, требующих близкого расположения двузарядных положительных ионов.

Другим классом сульфидов, вызывающих значительный интерес, являются дисульфиды FeS_2 , CoS_2 и ряд других. Все они имеют дискретные единицы S_2 с расстоянием $S-S$, почти точно равным ожидаемому расстоянию для простой $S-S$ -связи. Это позволяет предположить одну из двух похожих структур. Первая — *структура пирита*, получившая название от одной из структур полиморфного FeS_2 . Ее можно рассматривать как искаженную структуру $NaCl$. Атомы Fe занимают положение ионов Na , и S_2 -группы размещены своими центрами в положении ионов Cl , но повернуты так, что они не параллельны ни одной из осей куба. Структура *марказита* очень похожа на описанную, но она до некоторой степени менее правильная.

FeS является типичным примером хорошо изученного нестехиометрического сульфида. Давно известно, что образцы с соотношением

Fe/S, точно равным единице, встречаются очень редко, и в старой литературе им приписывали такие формулы, как Fe_6S_7 и $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$. Система Fe—S имеет структуру арсенида никеля при содержании серы 50—55,5 ат. %, и, если отношение S/Fe превышает единицу, некоторые позиции железа в решетке вакантны. Таким образом, многочисленные попытки приписать стехиометрические формулы этим соединениям, такие, как Fe_6S_7 , бессмысленны. Это не соединения в классическом смысле, а фазы, которые могут быть совершенными, именно FeS, но могут быть дефицитными по отношению к железу. Таким образом, отдельные структуры с предполагаемым составом Fe_6S_7 лучше представлять в виде $\text{Fe}_{0,853}\text{S}$.

Еще более важным примером нестехиометричности является система Co—Te (и аналогичная система Ni—Te). Фаза со структурой арсенида никеля устойчива в этой системе во всем интервале составов от CoTe до CoTe_2 . Возможен непрерывный переход от первого к последнему при увеличивающейся потере атомов Co из чередующихся плоскостей (см. рис. 21.5), пока не исчезнут плоскости атомов Co в фазе CoTe и не образуется фаза CoFe_2 .

Примером системы, в которой возможно несколько разных фаз (и каждая имеет небольшой интервал существования, так что каждая может быть в нестехиометрической форме), является система Cr—S. Шесть фаз, встречающихся в интервале от $\text{CrS}_{0,95}$ до $\text{CrS}_{1,5}$, приведены в табл. 21.3.

Таблица 21.3

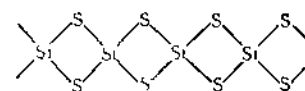
Нестехиометричность в системе металл—серы (Cr—S)

Фаза (идеальный состав)	Структура	Интервал устойчивости
CrS	Моноклинная	$\text{CrS}_{0,95} - \text{CrS}$
Cr_7S_8	Частично искаженная	$\text{Cr}_{0,88}\text{S} - \text{Cr}_{0,87}\text{S}$
Cr_5S_6	Тригональная	$\sim \text{Cr}_{0,85}\text{S}$
Cr_3S_4	Моноклинная	$\text{Cr}_{0,79}\text{S} - \text{Cr}_{0,78}\text{S}$
Cr_2S_3	Тригональная	$\sim \text{Cr}_{0,69}\text{S}$
Cr_2S_3	Ромбоэдрическая	$\sim \text{Cr}_{0,67}\text{S}$

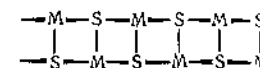
21.9. Другие бинарные сульфиды

Большинство металлических элементов или металлоидов образуют сульфиды. Некоторые из них уже рассмотрены или будут рассмотрены вместе с соответствующим элементом, но часть из них будет упомянута здесь. Дисульфид кремния (21.1) состоит из беско-

нечных цепей тетраэдров SiS_4 с общими вершинами, подобно структуре BeCl_2 .



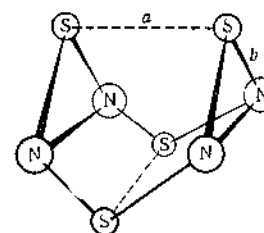
21 I



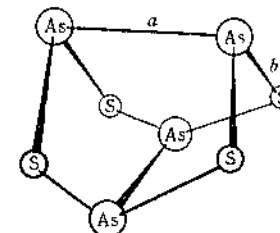
21 II

Sb_2S_3 и Bi_2S_3 изоморфны (21 II), состоят из бесконечных полос (лент), которые удерживаются в кристаллах слабыми вторичными связями параллельно друг другу.

Соединения серы с азотом Химия таких соединений [8] разработана весьма обстоятельно, и только некоторые из них следует специально упомянуть здесь. Среди наиболее интересных и хорошо изу-



$a = 2,59 \text{ \AA}$
 $b = 1,61 \text{ \AA}$



$a = 2,49 \text{ \AA}$
 $b = 2,23 \text{ \AA}$

Рис. 21.6. Структуры N_4S_4 и As_4S_4 . Обе обладают D_{2d} -симметрией.

ченных соединениях можно назвать S_4N_4 и некоторые его производные. Тетрасератетранитрид получают взаимодействием серы с NH_3 в растворе CCl_4 или, еще лучше, пропусканием S_2Cl_2 над нагретыми таблетками NH_4Cl [9]. Это соединение представляет собой желто-оранжевые кристаллы, устойчивые на воздухе, но взрывающиеся от удара. Многие другие S—N-соединения (например, $\text{S}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$, $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_4$ и $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$) можно получить из S_4N_4 . Структура S_4N_4 показана на рис. 21.6 (слева). Она имеет интересные отличия от структуры As_4S_4 (реальгар), показанной на рисунке 21.6 (справа). В молекуле S_4N_4 расстояние S—S (2,59 Å) намного длиннее нормальной простой S—S-связи (~2,08 Å), но недостаточно коротко для осуществления взаимодействия, даже расстояние между атомами S, связанными через азот (2,71 Å), указывает на прямое взаимодействие S—S. Электронная структура этого соединения, очевидно, высокоделокализованная, она лучше описывается методом молекулярных орбиталей, учитывающим слабые связи S—S [10a].

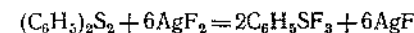
Таблица 21.4

Бинарные галогениды VI группы элементов

Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
<i>Сера</i>			
$S_2F_2^a$ т. пл. —165° т. кип. —10,6°	$S_2Cl_2^b$ т. пл. —80° т. кип. 138°	$S_2Br_2^b$ т. пл. —46° разлагается при 90°	
$[SF_2]^6*$	SCl_2 т. пл. —78° разлагается при 59°		
SF_4 т. пл. —121° т. кип. —40°	SCl_4 разлагается при —31°		
SF_6 возг. —65° т. пл. —51°			
S_2F_{10} т. пл. —53° т. кип. 29°			
<i>Селен</i>			
	Se_2Cl_2	Se_2Br_2 разлагается в паре	
SeF_4 т. пл. —10° т. кип. 106°	$SeCl_2$ разлагается в паре $SeCl_4$ возгоняется при 191°	$SeBr_2$ разлагается в паре $SeBr_4$ существует только в твердом виде	
SeF_6 возгоняется при —47° т. пл. —35°			
<i>Теллур</i>			
TeF_4 т. пл. 130°	$TeCl_2$ т. пл. 208° т. кип. 327° $TeCl_4$ т. пл. 225° т. кип. 390°	$TeBr_2$ т. пл. 210° т. кип. 339° $TeBr_4$ т. пл. 380° т. кип. 414° (разрушается в паре)	TeI_4 т. пл. 259° разлагается при 100°
TeF_6 возгоняется при —39° т. пл. —38°			
Te_2F_{10} т. пл. —34° т. кип. 53°			

^a Изомерная смесь FSSF (т. пл. —133°) и F₂SS (т. кип. —10,6°).^b Существование не доказано.^в Также дихлорсульфаны S_nCl₂, 2 < n < 100 (?), и дибромсульфаны S_nBr₂, n > 2.^г Температуру определяли в запаянной трубке для предотвращения разложения TeI₄ = Te + 2I₂.^д В последние годы SF₂ был получен при взаимодействии HgF₂ и SCl₂. Прим. ред.

Арилзамещенные фториды легко получают по реакции



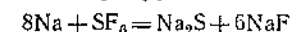
проводимой в среде трихлор- или трифторметана. Арилтрифториды серы — более удобные реагенты для лабораторного фторирования, чем SF₄, так как их применение не требует давления выше атмосферного. Структура SF₄ и замещенных производных RSF₃ представляет собой тригональную бипирамиду с экваториальным расположением свободной электронной пары. Как и следовало ожидать, известны некоторые донорные соединения SF₄, содержащие, например, SF₅[—]-ион [16].

Гексафторид серы обычно очень устойчив к различного рода химическим воздействиям. Так, SF₆ не взаимодействует с расплавленным KOH, водяным паром при 500° и с кислородом даже в электрическом разряде. Он, однако, реагирует с расплавленным натрием при 250°, с H₂ в искровом разряде и с некоторыми металлами при температуре красного каления. В силу химической инертности, высоких диэлектрических свойств и большого молекулярного веса его используют в качестве газообразного изолятора в генераторах высокого напряжения и других электрических приборах.

SF₆ и его замещенные (см. ниже) имеют или предполагается, что имеют, октаэдрические координированную серу. В SF₆ связь S—F на 0,2 Å короче простой S—F-связи. Низкая реакционная способность, большая устойчивость к гидролизу, в противоположность высокой реакционной способности SF₄ объясняется, вероятно, сочетанием таких факторов, как высокая прочность S—F-связи, координационная насыщенность серы, пространственные затруднения, увеличивающиеся в случае SF₆ неполярностью молекулы. Низкая реакционная способность объясняется кинетическими факторами, а не термодинамической устойчивостью, так как реакция SF₆ с H₂O с образованием SO₂ и HF должна быть, несомненно, осуществимой (ΔF = —110 ккал/моль) и средняя энергия связи в SF₄ (78 ккал/моль) даже несколько выше, чем в SF₆. Возможность электрофильной атаки на SF₆ подтверждается реакциями взаимодействия SF₆ с некоторыми кислотами Льюиса. Так, Al₂Cl₆ при 180—200° дает AlF₃, Cl₂ и хлориды серы, а термодинамически возможная реакция

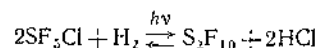


медленно протекает [17, 18] при 250°. SF₆ быстро и количественно реагирует с натрием в растворе диметилового эфира дифенилэтиленгликоля при комнатной температуре

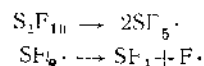


Перенос электрона с радикала дифенил-иона на молекулу SF₆ приводит, вероятно, к образованию неустойчивого SF₅[—]-иона [17б, 18]. SF₆ реагирует также с газообразным HI с выделением I₂ [18].

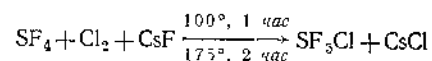
Дисульфодексафторид легче всего получается фотохимической реакцией



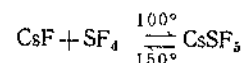
Это чрезвычайно ядовитое соединение (причины этого не совсем ясны) и по физиологическому воздействию напоминает фосген. S_2F_{10} не растворяется в воде, не гидролизует водой и не взаимодействует со щелочами и мало реакционноспособно. Его структура такова, что каждый атом S октаэдрически окружен пятью атомами F и другим атомом S. Связь S—S (2,21 Å) намного длиннее ожидаемой для простой S—S-связи (2,08 Å), в то время как S—F-связи, как и в SF_6 , на 0,2 Å короче, чем следовало быть простой S—F-связи. При комнатной температуре его реакционная способность едва заметна, хотя он способен окислять иодид в ацетоновом растворе KI. При повышенной температуре, однако, это сильный окислитель, обычно вызывающий окислительное разрушение и фторирование, вероятно, при этом он вначале разрушается с образованием свободного радикала:



Замещенные фториды серы. Разработана обширная химия замещенных фторидов серы типа RSF_3 и RSF_5 ; примеры соединений первого типа были уже упомянуты. Соединение, содержащее группу SF_5 , имеет сходство с соединением, содержащим группу CF_3 , но принципиальное их отличие заключается в том, что в реакциях с органическими или металлоорганическими соединениями SF_5 -группа восстанавливается значительно легче, чем CF_3 . Монохлоропентафторид серы SF_5Cl — важнейший промежуточный продукт (рис. 21.8). Хотя SF_5Cl можно получить взаимодействием S_2F_{10} с Cl_2 при 200—250° или реакцией SF_4 с ClF при ~350°, лучшим способом для получения его является реакция

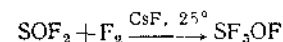


KF или другие фториды также можно использовать, но они дают меньший выход [19]. Вероятно, в этой реакции промежуточным соединением является соль CsSF_5 , которая диссоциирует в заметной степени при температуре выше 150°



Монохлоропентафторид серы (т. кип. —19,1°, т. пл. —64°) — бесцветный газ, более реакционноспособный, чем SF_6 , быстро гидролизует щелочами, но инертен по отношению к кислотам. Склонность

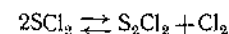
к гидролизу и сильные окислительные свойства соответствуют распределению заряда $\text{F}_5\text{S}^+ - \text{Cl}^{2-}$. Его основная реакция с олефинами и фторолефинами подобна реакции CF_3I . Очень реакционноспособный желтый пентафторосульфогипофторит является одним из нескольких известных гипофторитов; он образуется в результате каталитической реакции



SOF_4 , получаемый в отсутствие CsF, также превращается в SF_5OF с его помощью [20].

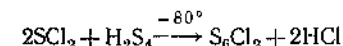
Фториды селена и теллура. Подобно SF_4 , фториды Se и Te являются сильными фторирующими агентами, но их химия в деталях пока еще не известна. SeF_4 реагирует с натрием или тетраалкиламмонийфторидом с образованием солей, содержащих анион SeF_5^- . Гексафториды селена и теллура значительно более реакционноспособны, чем SF_6 . В самом деле, TeF_6 полностью гидролизует в контакте с водой в течение 24 час. Интересно также, что TeF_6 является слабой кислотой Льюиса, реагирующей при 250° с CsF с образованием твердого соединения, приблизительно соответствующего Cs_2TeF_8 , и с триалкиламинами с образованием продуктов присоединения типа $(\text{R}_3\text{N})_2\text{TeF}_6$. Дителлурдекафторид несколько более реакционноспособен, чем соответствующий аналог серы. До сих пор не сообщалось о получении Se_2F_{10} , но, вероятно, он может существовать.

Хлориды серы. Хлорирование расплавленной серы приводит к образованию S_2Cl_2 , оранжевой жидкости (т. кип. 137°) с отвратительным запахом. При использовании избытка хлора, следовых количеств FeCl_3 , SnCl_4 , I_2 и других соединений в качестве катализаторов при комнатной температуре получается равновесная смесь, содержащая ~85% SCl_2 . Дихлорид легко разрушается в течение нескольких часов



но его можно получить в виде темно-красной жидкости (т. кип. 59°) при фракционной перегонке в присутствии PCl_5 , малые количества которого стабилизируют SCl_2 в течение нескольких недель [21].

Хлориды серы используют в качестве растворителей для серы (образуются дихлорсульфаны вплоть до $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$) в процессе вулканизации каучука в качестве хлорирующих агентов и полупродуктов [22]. Высшие хлорсульфаны можно получить реакцией



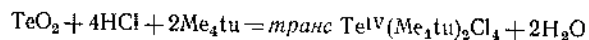
Хлориды серы легко гидролизуются водой. В парообразном состоянии S_2Cl_2 имеет структуру $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$ с S—S-расстоянием 2,05 Å, S—Cl=1,99 Å и углом S—S—Cl=103°; молекула S_2Cl_2 изогнута в плоскости так же, как H_2O_2 и FSSF .

При обработке хлорида серы хлором при -80° выделяются желтые кристаллы SCl_4 , разрушающиеся при температуре выше -31° ; предполагается, что структура его $\text{SCl}_3^+\text{Cl}^-$.

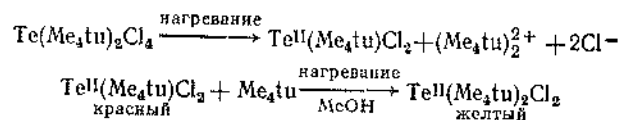
Галогениды селена и теллура. Эти соединения вообще более устойчивы, чем соответствующие соединения серы. Они также являются слабыми кислотами Льюиса, что проявляется в образовании комплексных галогенидов, таких, как $\text{K}[\text{SeF}_6]$, $\text{H}_2[\text{SeBr}_6]$, $\text{K}_2[\text{SeCl}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{TeI}_6]$, при нагревании галогенидов с водородом или галогенидами щелочных металлов. Гексагалогеноселениты(IV) можно получить растворением H_2SeO_3 в концентрированной HCl , содержащей, например, KCl , и при насыщении этого раствора газообразным HCl .

Если учитывать свободную пару электронов, кажется довольно неожиданным, что оба иона, SeCl_6^{2-} и TeCl_6^{2-} , строго октаэдрические, хотя это можно объяснить, например, для Te гибридизацией $5p^35d^26s$ со свободной парой электронов на $5s$ -орбитали. Изучение квадрупольного резонанса [23] подтверждает, что только p -орбитали участвуют в образовании связи. С другой стороны, молекулы SeCl_4 , TeCl_4 и Me_2TeCl_2 имеют структуры ϕ -тригональной бипирамиды с аксиальной свободной парой электронов, тогда как TeCl_5^- в его соли с $[\text{OCN}_2\text{H}_5]^+$ имеет, по-видимому, структуру квадратной пирамиды, а ионы TeBr_6^{2-} и TeI_6^{2-} , как следует из данных квадрупольного резонанса [24], возможно не являются октаэдрическими. Продукт присоединения пиридина SeCl_4py_2 не является аналогом SeCl_6^{2-} , но в ацетонитриле ведет себя подобно соли иона $[\text{SeCl}_3\text{py}_2]^+$; этот ион предположительно имеет ϕ -октаэдрическую структуру, подобную изоэлектронному $\text{SeOCl}_2\text{py}_2$ [25]. Структуру этих частиц, содержащих Se(IV) и Te(IV) , в настоящее время изучают.

Теллур образует ряд комплексных галогенидов, как в окислительном состоянии II, так и IV; некоторые из них известны в виде соединений с тиомочевинной (tu) или замещенными тиомочевинны в качестве лигандов [26]. Красное соединение Te^{IV} получается при обработке TeO_2 тетраметилтиомочевинной (Me_4tu) в сильно солянокислом растворе



В 4 н. метанольном растворе HCl лиганд может действовать далее как восстановитель

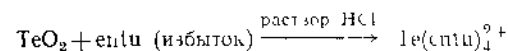


Для комплексов Te^{II} характерно строение в виде плоских квадратов, но в $\text{Te}(\text{Me}_4\text{tu})\text{Cl}_2$ имеются только три нормальные связи, чет-

вертая связь с атомами хлора соседней молекулы очень длинная, так что комплекс в действительности является трехкоординационным. *транс*-Влияние на положение галогена известно также для комплекса $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}(\text{tu})\text{Cl}$, который действительно трехкоординационный. Эти эффекты следует, вероятно, приписать возможности использования единственной p -орбитали для связывания под углом 180° , так что если один лиганд связан более прочно, то остальные будут связаны слабее. Подобный тип p -связывания наблюдается в соединениях ксенона и полииодидах (стр. 251).

Для четырехкоординационных соединений возможна *цис-транс*-изомерия, но такие галогениды, как $\text{Te}(\text{tu})_2\text{X}_2$, все являются *цис*-изомерами, хотя метантиосульфат является *транс*-изомером.

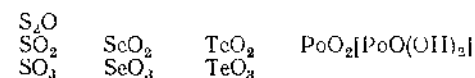
В некоторых случаях, например при взаимодействии с этилен-тиомочевинной (entu), могут образоваться катионы



Галогениды полония. Галогениды полония похожи на соединения теллура. Они летучи при температуре выше 150° и растворимы в органических растворителях. Они легко гидролизуются и образуют комплексы, например $\text{Na}_2[\text{PoX}_6]$, изоморфные соединениям теллура. Имеется небольшая вероятность существования летучего фторида полония. Металлический полоний растворяется в плавиковой кислоте, вероятно, с образованием фторидного комплекса.

21.11. Окислы

Известны следующие окислы элементов VI группы:

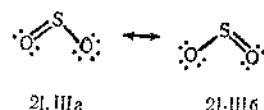


Низший окисел серы получается при пропускании слабого разряда в SO_2 , а также другими способами. Долгое время считали его соединением SO , однако газообразный продукт такого состава представляет собой эквимольную смесь S_2O и SO_2 . Чрезвычайно реакционноспособный бирадикал SO можно обнаружить, однако, как промежуточный продукт в реакциях, а $(\text{SO})_2$ также обнаруживается при помощи масс-спектрометра. Полагают, что S_2O имеет структуру SSO . Это неустойчивое соединение при обычной температуре разлагается до SO_2 и полимерных окисей. В процессе конденсации из газовой фазы при -196° S_2O становится оранжево-красным.

Двуокиси образуются при сгорании элементов в свободном виде на воздухе; при сгорании серы выделяется небольшое количество SO_3 . Двуокись серы получают также обжигом многих сульфидов на

воздухе. Двуокиси селена и теллура получают обработкой элементов в свободном виде горячей азотной кислотой с последующим нагреванием образовавшихся H_2SeO_3 и $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ для удаления воды и азотной кислоты.

Структуры двуокисей имеют значительные отличия. SO_2 — газ (т. кип. -10°), SeO_2 — белое твердое летучее вещество (т. subl. 315°) и TeO_2 — нелетучее белое твердое вещество. Газообразные SO_2 и SeO_2 имеют изогнутые симметричные молекулы; в обоих случаях небольшие расстояния S—O и Se—O указывают на наличие кратной связи. По-видимому, здесь имеет место *рл*—*рл*-связывание, что показано резонансными структурами 21.IIIa и 21.IIIб



наряду с *рл*—*дл*-связыванием за счет перекрывания заполненных *рл*-орбиталей кислорода с вакантными *дл*-орбиталями серы. Насколько известно, при затвердевании SO_2 образует молекулярные решетки, тогда как SeO_2 образует бесконечные цепи (рис. 21.9).

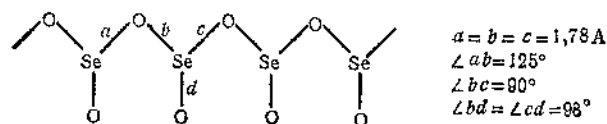
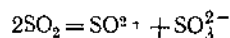


Рис. 21.9. Фрагмент бесконечной цепи SeO_2 .

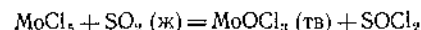
Величины углов свидетельствуют о том, что эти цепи не плоские. TeO_2 кристаллизуется в двух, вероятно, ионных кристаллических решетках, но детали этих структур не установлены. Полагают, что PoO_2 существует в двух ионных решетках.

SO_2 находит широкое применение; в основном ее используют для получения серной кислоты, а также применяют в качестве восстановителя, хотя она и не является сильным восстановителем, за исключением реакций в щелочных растворах, в которых она существует в виде сульфит-иона (см. ниже). Жидкую SO_2 применяют во многих работах в качестве неводного растворителя. Несмотря на то что SO_2 и не является хорошим донорным растворителем (диэлектрическая проницаемость ~ 12), она растворяет многие органические и неорганические вещества. SO_2 удобна в качестве протонного растворителя (ЯМР). Можно предположить, что в жидкой SO_2 происходит самоионизация



хотя и нет прямых доказательств этого. Исследования методом меченых атомов [27] показали, что если самоионизация и происходит, то вряд ли она оказывает существенное влияние на свойства SO_2 как растворителя. В некоторых случаях предположение о существовании оксид-иона хорошо объясняет наблюдаемые данные по изотопному обмену.

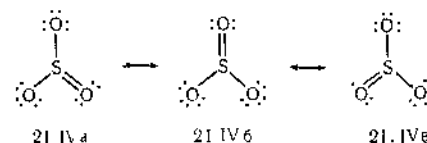
Жидкая SO_2 — удобный растворитель и реагент для получения оксогалогенидов некоторых металлов, например



В молекуле SO_2 имеется неподеленная пара электронов, и она может проявлять себя как основание Льюиса; действительно, первой стадией в приведенной выше реакции, вероятно, является сольватация. Действительно, для SO_2 известны донорные комплексы [28] с металлами, в то время как некоторые амины дают с SO_2 комплексы с переносом заряда состава 1 : 1. Среди последних, например, имеется слегка желтый кристаллический комплекс с *n*-толуидином; электроны, вероятно, переносятся от атома азота на несвязывающую орбиталь акцептора, локализованную на атоме серы [29]. Кристаллы, образованные с хиноном или другими соединениями с водородной связью, являются клатратами (ср. $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; см. стр. 402).

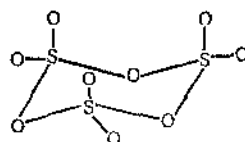
Из *трехокисей* наибольшее значение имеет трехокись серы. Ее получают взаимодействием двуокиси с молекулярным кислородом. Эта реакция термодинамически возможна, но в отсутствие катализатора идет крайне медленно. Платиновую губку, V_2O_5 и NO можно использовать в разных условиях в качестве катализатора. SO_3 энергично реагирует с водой с образованием серной кислоты. В промышленных масштабах из практических соображений SO_3 поглощают концентрированным раствором серной кислоты; получаемый олеум (см. ниже) затем разбавляют. SO_3 используют также для получения сульфированных масел и алкиларилсульфированных моющих средств. SO_3 является также сильным окислителем.

В газовой фазе свободные молекулы имеют плоскую треугольную структуру. Для объяснения очень малой длины S—O-связи (1,43 Å) эту структуру можно рассматривать как резонансный гибрид с *рл*—*рл*-S—O-связями (21.IV) с дополнительным π -связыванием за счет перекрывания заполненных *рл*-орбиталей кислорода с пустыми *дл*-орбиталями серы.

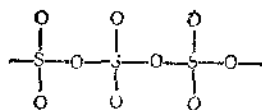


Если учитывать это сродство S к электрону в молекуле SO_2 , то кажется естественным, что SO_2 является ярко выраженной кислотой Льюиса по отношению к основаниям, не подвергающимся окислению. Так, трехокись серы образует кристаллические комплексы с пиридином, триметиламином или диоксаном, которые также можно использовать в качестве реактивов для сульфирования органических соединений [30].

Структура твердой SO_2 сложна. Известны по крайней мере три вполне определенные фазы. Первая из них $\gamma\text{-SO}_2$ образуется при конденсации пара при температуре -80° или ниже. Это твердое вещество, подобное льду (т. пл. $16,8^\circ$), содержит циклические тримеры со структурой, показанной ниже (21.V).



21.V



21.VI

Более устойчивая, асбестоподобная фаза $\beta\text{-SO}_2$ представляет собой бесконечную спираль из связанных тетраэдров SO_4 (21.VI), а наиболее устойчивая форма $\alpha\text{-SO}_2$, также асбестоподобная, содержит, вероятно, такие же цепи, связанные в слои.

Жидкую $\gamma\text{-SO}_2$ (т. кип. $44,8^\circ$), являющуюся смесью мономера и тримера, можно стабилизировать добавлением борной кислоты. В чистом состоянии в присутствии следов воды она легко полимеризуется.

Трехокись теллура, получаемая дегидратацией теллуровой кислоты $\text{Te}(\text{OH})_6$, медленно реагирует с водой, образуя исходную кислоту, но при взаимодействии с сильными основаниями образует теллуриат-ион. Трехокись селена в чистом виде получить трудно [31a]. Вследствие сильных окислительных свойств она реагирует со взрывом со всеми возможными растворителями. Однако после перегонки в вакууме SeO_3 растворяется в диэтиловом эфире, диоксане, SO_2 и в уксусном ангидриде; могут быть выделены неустойчивые продукты присоединения, такие, как $\text{SeO}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{SeO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ и $\text{SeO}_3 \cdot \text{py}$, при действии пиридина на эфират. SeO_3 гигроскопична, легко реагирует с водой с образованием селеновой кислоты; в кристаллах она состоит из кольцевых молекул $(\text{SeO}_3)_4$ [31b].

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОТЫ

21.12. Общие замечания

S, Se и Te образуют кислородсодержащие кислоты, причем наиболее многочисленными и практически важными из них являются кислоты серы. Некоторые из этих кислот неизвестны в свободном виде и, подобно кислотам фосфора, существуют только в виде анионов и солей. В табл. 21.5 приведены разные кислородсодержащие

Таблица 21.5

Основные кислородсодержащие кислоты серы

Формула	Структура ^a	Название
<i>Кислоты с одним атомом серы</i>		
H_2SO_3^b	SO_3^{2-} (в форме сульфита)	Сернистая
H_2SO_4		Серная
<i>Кислоты с двумя атомами серы</i>		
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Тиосерная
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$		Гидросернистая
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$		Пиросернистая
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$		Дитионовая
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$		Пиросерная

Продолжение		
Формула	Структура ^a	Название
<i>Кислоты с тремя и более атомами серы</i>		
$H_2S_nO_6$		Полисульфоновые
<i>Пероксо-кислоты</i>		
H_2SO_6		Пероксомоносерная
$H_2S_2O_8$		Пероксодисерная

^a В большинстве случаев структуры даны исходя из строения аниона соли данной кислоты

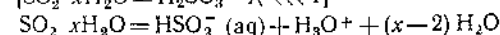
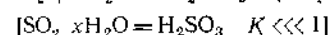
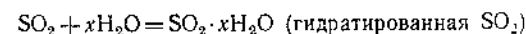
^b Свободная кислота не известна

кислоты серы, сгруппированные по типу структуры. Эта классификация до некоторой степени является произвольной, но она согласуется с порядком, в котором эти кислоты будут обсуждаться в дальнейшем. Ни одна из кислородсодержащих кислот серы, в молекуле или анионе которых есть S—S-связи, не имеет аналогов у Se и Te. Обычно название соли строится по названию кислоты с изменением окончания -истая на -ит, -ая на -ат.

21.13. Сернистая кислота

SO₂ весьма растворима в воде; такие растворы, обладающие кислотными свойствами, долгое время считали растворами сернистой кислоты H₂SO₃. Современные физические методы исследования показали, однако, что H₂SO₃ в таких растворах либо отсутствует, либо содержится в чрезвычайно небольших количествах. Так называемый гидрат, H₂SO₃·6H₂O, который эквивалентен SO₂·~7H₂O, не содержит H₂SO₃, а является клатратом того же типа, что гидраты других га-

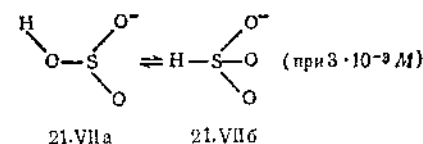
зов (стр. 41). Равновесия в водных растворах лучше представить в виде



и первую константу диссоциации «сернистой кислоты» выражать так:

$$K_1 = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[\text{общее количество растворенной } SO_2] - [HSO_3^-] - [SO_3^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

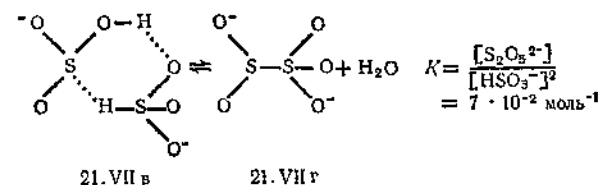
Несмотря на то что сернистая кислота сама по себе, очевидно, не существует, хорошо известны два ряда солей — бисульфиты, содержащие HSO₃⁻-ион, и сульфиты, содержащие SO₃²⁻-ион. В кристаллах ион SO₃²⁻ является пирамидальным. В растворах бисульфита могут существовать четыре разные формы [32]. При низкой концентрации имеются таутомеры 21.VIIa и 21.VIIб, которые при высоких концентрациях (10⁻² M) образуют водородные связи и пре-



21.VIIa

21.VIIб

вращаются в 21.VII в, существующий в равновесии с пиросульфит-ионом (21.VIIг).

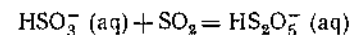
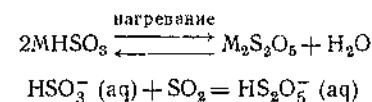


21.VII в

21.VII г

$$K = \frac{[S_2O_5^{2-}]}{[HSO_3^-]^2} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^{-1}$$

Обычно на практике дело имеют с сульфитами и бисульфитами щелочных металлов, все они хорошо растворимы в воде. При нагревании твердого бисульфита или при пропускании SO₂ в его водный раствор образуется пиросульфит



Пиро-кислоты, обсуждаемые ниже, например H₂S₂O₇, обычно содержат кислородные мостики, тогда как пиросульфит-ион имеет

S—S-связь и вследствие этого — несимметричную структуру $O_2S—SO_3$. Некоторые важнейшие химические свойства сульфита показаны на рис. 21.10.

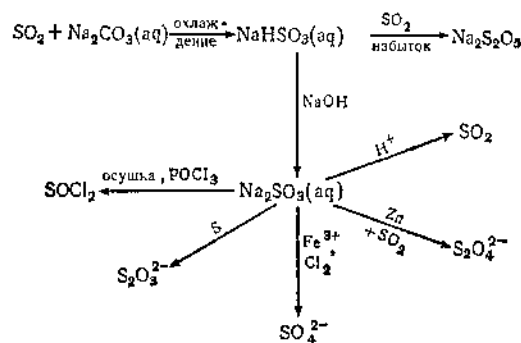
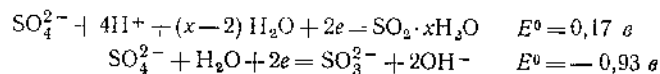


Рис. 21.10. Некоторые химические свойства сульфита.

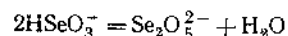
Растворы SO_2 и сульфитов обладают восстановительными свойствами, и их часто используют в качестве восстановителей



Ярко выраженную восстановительную способность щелочных растворов сульфита можно объяснить наличием таутомера с S—H-связями, существующего в водных растворах (21.VII.6). Известны таутомеры диэфиров сернистой кислоты, диалкилсульфитов $OS(OR)_2$ и алкилсульфоновых эфиров $RSO_2(OR)$.

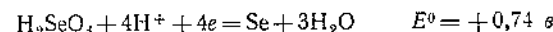
21.14. Селенистая и теллуристая кислоты

SeO_2 легко растворяется в воде и образует раствор, содержащий селенистую кислоту $OSe(OH)_2$. Рамановские спектры показали, что в водных растворах селенистая кислота диссоциирует очень незначительно [33], но в растворах наполовину и полностью нейтрализованных образуются ионы $HSeO_3^-$ и SeO_3^{2-} соответственно. Соли, содержащие эти анионы, можно выделить из растворов. При концентрации $\sim 4M$ образуется пироселенит-ион



Твердая кислота (несмотря на то, что она выветривается) была выделена, и рентгенографическими исследованиями было обнаружено, что она содержит слои, состоящие из пирамидальных SeO_3 -групп, связанные водородными связями. Селенистая кислота и ее соли

умеренно сильные окислители



и способны окислять SO_2 , HI , H_2S и т. д.

TeO_2 фактически нерастворима в воде; насыщенный водный раствор ее ($\sim 10^{-5} M$) называют раствором теллуристой кислоты, хотя не известно, какие частицы в действительности присутствуют в растворе; гидратированная форма TeO_2 не была выделена из раствора. TeO_2 растворима в сильных основаниях с образованием теллуридов, бителлуридов и различных полителлуридов, которые можно выделить в твердом виде.

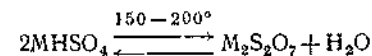
21.15. Серная кислота

Это, вероятно, наиболее широко используемое и наиболее важное соединение серы. Ее готовят в огромных количествах камерным и контактным способами. В первом способе окисление SO_2 катализируют оксидами азота (образуется промежуточное соединение — нитрозилсерная кислота $HOSO_2ONO$); во втором используют гетерогенные катализаторы, такие, как платина. Чистая серная кислота — бесцветная жидкость, замерзающая при $10,37^\circ$. Фазовая диаграмма системы $H_2SO_4—H_2O$ весьма сложна. Известен ряд эвтектических гидратов, таких, как $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (т. пл. $8,5^\circ$), $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (т. пл. -38°). В некоторых из них установлено наличие ионов H_3O^+ .

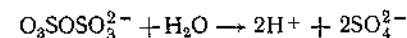
Серная кислота — сильная двухосновная кислота. В разбавленных водных растворах первая стадия диссоциации ее протекает практически нацело, константа диссоциации второй стадии имеет значение $\sim 10^{-2}$.

Известны сульфаты и бисульфаты почти всех электроположительных элементов. Большинство из них растворимо в воде, за исключением сульфатов группы Ca—Ra и нескольких других двухзарядных катионов.

При нагревании бисульфаты выделяют воду и превращаются в пиросульфаты



При дальнейшем нагревании выделяется SO_3 . Взаимодействие пиросульфат-иона с водой является реакцией первого порядка при постоянном значении pH и имеет период полупревращения [34] $\sim 1,7$ мин при 25°

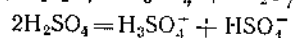
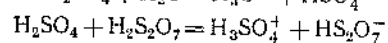
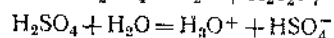
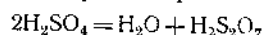


Рентгенографически показано, что пиросульфат-ион имеет структуру $O_3S—O—SO_3$ с приблизительно тетраэдрическими углами у

каждого атома серы и с углом S—O—S, равным $\sim 123^\circ$. Сульфат- и бисульфат-ионы сами, конечно, являются тетраэдрами.

Серная кислота не очень сильный окислитель, хотя концентрированный раствор (98%-ный) ее проявляет свойства окислителя. Концентрированный раствор серной кислоты обычно энергично реагирует с органическими материалами. Чаще всего H_2SO_4 реагирует так, что отнимает элементы воды; так, она обугливает большинство углеводов. Обычно ее используют как реакционную среду.

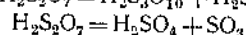
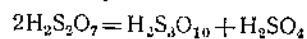
Чистая серная кислота содержит в равновесии ряд частиц



Последняя аутопротолитическая реакция не имеет большого значения, так при 25° концентрации H_3SO_4^+ и HSO_4^- равны только 0,013 и 0,018 M соответственно. Раствор SO_3 в H_2SO_4 известен как *олеум*, или дымящая серная кислота, в нем главным образом содержится пиросерная кислота. Однако при высокой концентрации SO_3 рамановские спектры указывают на наличие $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ и $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ [35]. Известны некоторые соли высших кислот, например $(\text{NO}_3)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$. Пиросерная кислота в серной кислоте ведет себя как слабая кислота

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HS}_2\text{O}_7^-]}{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7][\text{H}_2\text{SO}_4]} = 0,0014$$

так что степень ионизации в 1 M $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ составляет только $\sim 12\%$. В чистой $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ основными реакциями являются

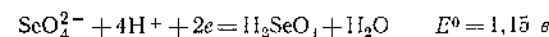


В чистой серной кислоте растворяется большое число веществ, часто они подвергаются протонизации; во многих случаях равновесие и состав получаемых растворов были изучены. Серная кислота может служить полезным ионизирующим растворителем, но интерпретация криоскопических данных часто бывает очень сложной.

21.16. Селеновая и теллуровая кислоты

Селеновую кислоту (или ее соли) получают взаимодействием селенитов с сильными окислителями или сплавлением селена с нитратом калия. Свободная кислота образует бесцветные кристаллы с т. пл. 57° . Она очень похожа на серную кислоту по способности образовывать гидраты, по силе и по свойствам солей, большинство которых изоморфно соответствующим сульфатам и бисульфатам.

Рамановские спектры показывают, что водные растворы селеновой кислоты представляют собой системы, более похожие на водные растворы H_2SO_4 , чем на водные растворы теллуровой кислоты [36]; в них существуют аналогичные по составу частицы H_2SeO_4 , HSeO_4^- и SeO_4^{2-} . Главное отличие их заключается в том, что они менее устойчивы. При нагревании выше 200° они выделяют кислород и являются сильными, хотя кинетически медленно действующими окислительными агентами



Пироселенаты известны в твердом состоянии, и, вероятно, они содержат в кристаллах ионы $[\text{O}_3\text{SeOSeO}_3]^{2-}$, а в растворах ионы $[\text{SeO}_3(\text{OH})]^-$.

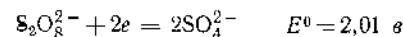
Теллуровая кислота совершенно не похожа на серную и селеновую. Ее состав характеризуется формулой $\text{Te}(\text{OH})_6$, рентгенографически установлено, что октаэдрические молекулы такого состава существуют в кристаллах. Очень маловероятно, что в каких-то других условиях существуют HTeO_4^- или TeO_4^{2-} .

Кислоту или ее соли можно получить окислением теллура или TeO_2 при помощи H_2O_2 , Na_2O_2 , CrO_3 и других сильных окислителей. Она умеренно сильный, но, подобно селеновой кислоте, кинетически медленно действующий окислитель ($E^0 = 1,02 \text{ в}$). Эта очень слабая двухосновная кислота с $K_1 \approx 10^{-7}$ образует два ряда солей $\text{MTeO}(\text{OH})_n$, например $\text{K}[\text{TeO}(\text{OH})]$, H_2O [37] и $\text{M}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$.

21.17. Пероксо-кислоты

Хорошо известны две пероксо-кислоты, производные серной кислоты: пероксомоносерная H_2SO_5 и пероксодисерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Пероксо-кислоты, содержащие селен или теллур, не известны.

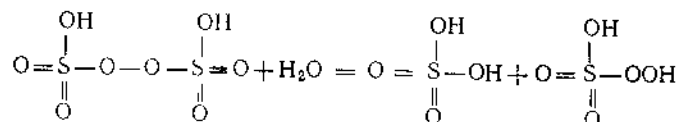
Пероксодисерную кислоту можно получить из ее щелочных или аммонийных солей. Последние можно выделить из растворов после электролиза сульфата при низкой температуре и высокой плотности тока. Пероксодисульфат-ион — один из наиболее сильных и удобных окислителей. Он способен окислять Mn^{II} до перманганата и Cr^{III} до хромата



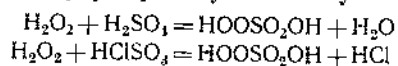
Прямое окисление при помощи пероксодисульфатов обычно протекает медленно, но заметно ускоряется в присутствии катализаторов, обычно Ag^+ -иона. Каталитическая активность иона Ag^+ обусловлена тем, что он, окислившись до Ag^{III} , окисляет затем восстановитель и возвращается в первоначальное состояние Ag^+ . Рентгенографически установлено, что пероксодисульфат-ион в солях имеет

строение $O_3S-O-O-SO_3$ с приблизительно тетраэдрическими углами вокруг каждого атома серы.

Пероксомоносерную кислоту, часто называемую кислотой Каро, получают гидролизом пероксодисерной кислоты



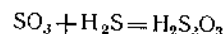
а также действием концентрированного раствора перекиси водорода на серную или хлорсульфовую кислоту



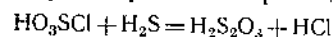
Соли, такие, как KHSO_5 , можно получить только в смеси с K_2SO_4 и KHSO_4 ; водные растворы подвергаются разложению главным образом с выделением O_2 и SO_4^{2-} и небольших количеств H_2O_2 и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

21.18. Тиосерная кислота

Тиосульфаты легко получают кипячением серы с растворами сульфитов и разложением дитионитов. При обычной температуре свободная кислота совсем неустойчива, но ее можно выделить при -78° по реакции



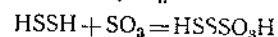
в виде эфирата или без растворителя по реакции



Тиосульфаты щелочных металлов производят главным образом для нужд фотографии, где их используют для растворения непрореагировавшего бромида серебра в эмульсии. Растворение происходит вследствие образования комплексов $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$; тиосульфат-ион способен образовывать комплексы и с другими металлами.

Тиосульфат-ион имеет структуру [38] $\text{S}-\text{SO}_3$ с расстоянием $\text{S}-\text{S}$ равным $1,99 \pm 0,03$ Å и $\text{S}-\text{O}$ равным $1,48 \pm 0,06$ Å. Эти данные подтверждают, что здесь имеется слабая π -связь $\text{S}-\text{S}$ и более сильная π -связь $\text{S}-\text{O}$, подобно SO_3^{2-} -иону, для которого $\text{S}-\text{O}$ равна 1,44 Å.

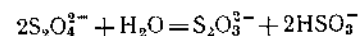
При взаимодействии SO_3 с H_2S_2 можно получить ряд сульфаномосульфоновых кислот [1a] $\text{HS}_x\text{SO}_3\text{H}$



Они устойчивы только в эфирных растворах при низкой температуре: соли их термически неустойчивы и химически взаимодействуют с водой.

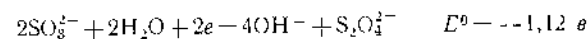
21.19. Гидросернистая кислота

Восстановление сульфитов в водных растворах, содержащих избыток двуокиси серы, цинковой пылью приводит к образованию гидросульфит-иона $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. В растворах он малоустойчив и подвергается диспропорционированию

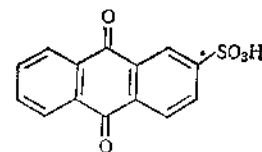


На воздухе он также окисляется. Разложение быстрее протекает в кислых растворах с образованием свободной серы.

В щелочных растворах цинковые и натриевые соли являются сильными и быстродействующими восстановителями

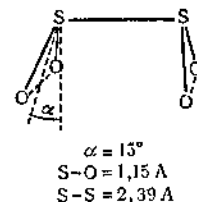


В присутствии β -антрахионсульфоната (21.VIII) в качестве катализатора (раствор Физера) водные растворы гидросульфита натрия эффективно извлекают кислород из газов.



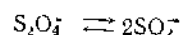
21.VIII

Структура гидросульфит-иона (рис. 21.11) имеет некоторые особенности. Во-первых, атомы кислорода, которые должны нести значительный отрицательный заряд, расположены очень близко за счет определенной конфигурации и за счет небольшой величины

Рис. 21.11 Структура гидросульфит-иона $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

угла α , который должен быть равен 35° для sp^3 -тетраэдрически гибридизованного атома серы. Во-вторых, $\text{S}-\text{S}$ -расстояние значительно более длинное, чем $\text{S}-\text{S}$ -связь в дисульфидах, полисульфидах

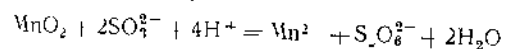
и т. д., которая равна приблизительно 2,0—2,15 Å. Удлинение связи происходит за счет ее ослабления вследствие отталкивания свободных пар электронов на атомах серы, вызываемого *dp*-гибридизованным связыванием [39]. Непрочность связи подтверждается ярко выраженными восстановительными свойствами и быстрым обменом между $S_2O_4^{2-}$ и меченой *SO_2 . В растворах гидросульфита, не содержащих кислорода, в спектрах ЭПР обнаруживается сильная линия, приписываемая радикалу SO_2^- , который найден также в подкисленном растворе формальдегидсульфоксилата [40]. Таким образом в растворе существует равновесие



21.20. Дитионовая кислота

Несмотря на то что на первый взгляд может показаться, что $H_2S_2O_8$ является простейшим гомологом политионовых кислот ($H_2S_nO_{6n}$) обсуждаемых ниже, дитионаты не похожи на политионаты. Более того с точки зрения структуры дитионовую кислоту не следует рассматривать как член ряда политионовых кислот, так как дитионат не содержит атомов серы, связанных только с другими атомами серы, как в $H_2S_2O_8$ и во всех высших членах ряда $H_2S_nO_{6n}$. Дитионат-ион имеет структуру O_3S-SO_3 с приблизительно тетраэдрическим углом у каждого атома серы и малым расстоянием S—O (1,43 Å для сравнения напомним, что в SO_4^{2-} расстояние S—O равно 1,44 Å) которое позволяет предположить характер двойной связи.

Дитионат обычно получают окислением растворов сульфита или SO_2 двуокисью марганца(IV)

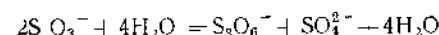


Другие кислородсодержащие кислоты серы, образующиеся в качестве побочных продуктов осаждают гидроксиды бария и затем выделяют кристаллизацией $BaS_2O_8 \cdot 2H_2O$. При обработке водного раствора дитионата бария серной кислотой образуется свободная кислота, которую можно использовать для приготовления других солей при нейтрализации соответствующим основанием. Дитионовая кислота — умеренно устойчивая сильная кислота, медленно разрушающаяся в концентрированных растворах и при нагревании. Анион кислоты сам по себе совершенно устойчив. Растворы дитионатов можно кипятить без их разложения. Несмотря на то что анион содержит серу в промежуточном состоянии окисления, он сопротивляется воздействию большинства окислителей и восстановителей, вероятно, в силу кинетических затруднений.

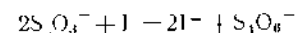
21.21. Политионаты [41]

Эти анионы имеют общую формулу $(O_3SS_nSO_3)^{2-}$. Соответствующие им кислоты неустойчивы, быстро разрушаются с образованием серы, двуокиси серы и иногда серной кислоты. Кислые соли также неизвестны. Хорошо известны политионат-анионы с $n=1-4$. Их названия образуются в соответствии с общим числом атомов серы и, таким образом, их называют $S_3O_8^{2-}$ —тритионат, $S_4O_{10}^{2-}$ —тетратионат, $S_5O_{12}^{2-}$ —пентатионат, $S_6O_{14}^{2-}$ —гексатионат. Окончательно установлено для всех этих четырех анионов, что в них имеются цепи из атомов серы, и таким образом, опровергнуто положение, встречающееся в старой литературе, о том, что здесь могут существовать S—S связи. Форма цепей в этих анионах очень похожа на сегменты в катыце S_8 концевые же группы —S— SO_3^- приблизительно тетраэдрические. Их можно рассматривать как производные сульфанов, отсюда название —сульфандисульфоновые кислоты, например, тетратионаты можно назвать дисульфандисульфонатами.

Политионаты можно получить разными способами. Их смеси готовят восстановлением растворов тиосульфата при помощи SO_2 в присутствии окиси As(III) а также взаимодействием сероводорода с водным раствором двуокиси серы, в последнем случае получается раствор, называемый жидкостью Вакенродера. Хотя отдельные политионаты можно выделить из этих смесей, многие из них лучше получать селективными методами. Так, тритионат можно приготовить действием перекиси водорода на холодный насыщенный раствор тиосульфата натрия



Тетратионат получают обработкой тиосульфата иодом по реакции, широко применяемой для объемного метода определения иода

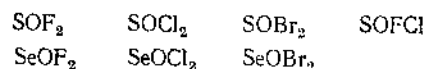


ОКСОГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОГАЛОГЕННЫЕ КИСЛОТЫ

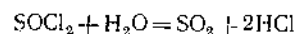
21.22. Оксогалогениды

Известно, что только сера и селен образуют оксогалогениды вполне определенного состава. В основном они представляют собой соединения трех типов: а) гионил- и селенилгалогениды SOX_2 и $SeOX_2$, б) сульфур- и селенилгалогениды SO_2X_2 и его единственный аналог, содержащий селен SeO_2F_2 , и в) ряд более сложных серосодержащих оксохлоридов и оксофторидов.

Известны следующие тионил- и селенилгалогениды:

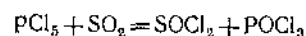


За исключением тионилфторида, все эти соединения легко, а иногда бурно, реагируют с водой, полностью гидролизуясь при этом

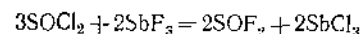


Тионилфторид очень медленно реагирует с водой.

Известно много способов приготовления этих галогенидов. SOCl₂ обычно получают следующей реакцией:



SOF₂ получают из SOCl₂ при взаимодействии с SbF₃ в присутствии SbCl₅ (реагент Шварца)



Для получения больших количеств SOF₂ хлористый тионил обрабатывают безводным HF. SOBr₂ также получают из SOCl₂ обработкой последнего HBr при 0°. SOClF образуется в качестве побочного продукта при приготовлении SOF₂. Селенилхлорид можно получить реакцией SeO₂ с SeCl₄ в четыреххлористом углеводе, а для производства селенилфторида SeOCl₂ обрабатывают AgF или HgF₂. SeOBr₂ можно получить обработкой смеси Se и SeO₂ бромом или взаимодействием SeO₂ с SeBr₂.

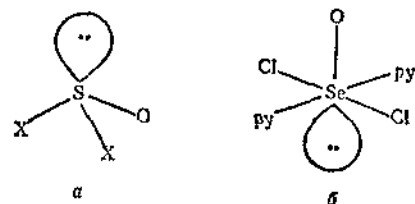
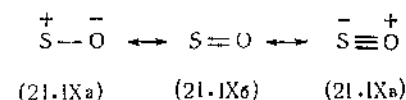


Рис 21.12. Структура тионилгалогенидов X₂SO (а) и SeOCl₂·F₂ (б).

Тионил- и селенилгалогениды устойчивы в вакууме при обычной и более низкой температуре, но при сильном нагревании они разрушаются; обычно при этом образуется смесь, содержащая двуокиси, свободный галоген и низшие галогениды. Они имеют пирамидальную структуру (рис. 21.12, а), атомы S и Se используют приблизительно sp³-гибридизованные орбитали, одна из которых имеет неподеленную пару электронов. Связи S—O в тионилгалогенидах являются, очевидно, резонансными гибридами канонической структуры 21.IX. В структурах 21.IXб и 21.IXв кратные связи возни-

кают за счет перекрывания заполненных рл-орбиталей кислорода с пустыми дл-орбиталями серы.

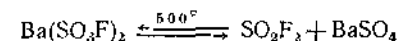


Суммарную связь следует считать приближенно двойной, о чем свидетельствует длина связи, равная ~1,45 А, вместо ожидаемых ~1,7 А для простой S—O-связи. Порядок связи возрастает в ряду OSBr₂ < OSeCl₂ < OSF₂; более электроотрицательный галоген увеличивает число дагивных π-связей от кислорода к сере.

Тионилхлорид применяют для приготовления безводных галогенидов металлов из их окисей, гидроокисей и гидратированных хлоридов.

Тионил- и селенилгалогениды действуют как слабые основания Льюиса, используя неподеленную пару электронов кислорода, а также неожиданно в качестве слабых кислот Льюиса, используя вакантные d-орбитали. Структура соединения SeOCl₂·2F₂ показана на рис. 21.12, б.

Оксогоалогениды типа SO₂X₂ называют *сульфурилгалогенидами*. Известны SO₂F₂, SO₂Cl₂, SO₂FCl и SO₂FBr, среди них наиболее важны сульфурилхлорид и сульфурилфторид. Хлорид образуется при непосредственном взаимодействии SO₂ с хлором в присутствии катализатора, а фторид — при фторировании SO₂Cl₂ или при термическом разложении фторосульфата бария



Сульфурилфторид — химически инертный газ, не реагирующий с водой до 150°, но слегка гидролизующийся концентрированными водными растворами щелочей. Сульфурилхлорид устойчив в значительно меньшей степени, чем сульфурилфторид, разлагается при температуре ниже 300° и довольно легко реагирует с водой. Он сильно дымит во влажном воздухе. Сульфурилхлорид можно использовать в качестве хлорирующего агента.

SeO₂F₂ образуется при нагревании смеси селената бария и фторсульфоновой кислоты. Это реакционноспособный газ, легко гидролизующийся водой.

Установлено, что сульфурилгалогениды имеют искаженную тетраэдрическую структуру со связями S—O, подобными им в тионилгалогенидах.

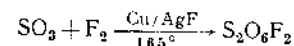
Известно несколько более сложных оксохлоридов и оксофторидов серы, некоторые из них приведены в табл. 21.6. Структуры их в основном определены методом ЯМР-спектров на ядрах ¹⁹F.

Таблица 21.6

Некоторые сложные оксогоалогениды серы

Соединение	Структура	Соединение	Структура
$S_2O_5F_2$		SOF_6	
$S_2O_5Cl_2$	Вероятно, аналогично $S_2O_5F_2$	$S_2O_6F_2$	
SOF_4		$S_3O_6F_2$	Структуры неизвестны но, вероятно,
SO_3F_2		$S_3O_6Cl_2$	

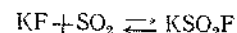
Пероксодисульфуринфторид (т. кип. 67°) можно получить [42] фторированием SO_3



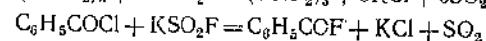
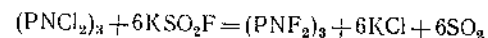
Это сильный окислитель, который при нагревании до 120° диссоциирует с образованием соединения интенсивно коричневого цвета, вероятно $SO_3F\cdot$ -радикалов. Он реагирует с хлоридами некоторых металлов с образованием фторосульфатов, например $SnCl(SO_3F)_3$, и с хлором при 125° с образованием $ClOSO_2F$ [43].

21.23. Оксогоалогенидные кислоты

Фторосернистая кислота существует только в виде солей, образующихся при действии SO_3 на фториды щелочных металлов; например



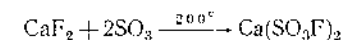
Эти соли при нормальной температуре имеют измеримое давление диссоциации, но вместе с тем могут быть использованы в качестве удобных мягко фторирующих реагентов



Формально сульфургалогениды можно рассматривать как производные серной кислоты, в молекуле которой обе OH^- -группы замещены атомами галогена. Если замещена только одна OH^- -группа, образуются кислоты FSO_3H , $ClSO_3H$ и $BrSO_3H$. Фторосульфоновую кислоту получают обработкой дымящей серной кислотой KHF_2 или CaF_2 при $\sim 250^\circ$, а в промышленности взаимодействием SO_3 и безводного HF



Ее соли щелочных и многих других металлов удобнее получать действием SO_3 на фториды металлов при повышенной температуре, например



Фторосульфоновая кислота (т. кип. 169°) — бесцветная жидкость, удобный реагент для лабораторного фторирования. Она образует много устойчивых солей, растворимость которых подобна растворимости перхлоратов и фтороборатов; часто они образуют смешанные кристаллы. Это очень сильная кислота, она лишь в незначительной степени гидролизует водой. Хлоросульфоновая кислота — бесцветная дымящая жидкость, гидролизующаяся со взрывом. Она не образует солей и основное ее применение заключается в использовании ее в качестве сульфлирующего агента в органической химии. Ее готовят обработкой SO_3 сухим HCl . Бромосульфоновая кислота, получаемая взаимодействием HBr и SO_3 в жидкой SO_2 при -35° , разрушается при температуре плавления (8°) на Br_2 , SO_2 и H_2SO_4 .

Литература

- Abrams S. C., Quart. Rev., 10, 407 (1956).
Хороший обзор по стереохимии S, Se, Te, Po и O.
Бэнал К., Химия редких радиоактивных элементов. Полоний — актиний, ИЛ, 1960.
Исчерпывающие сведения по химии полония.
Banks R. E., Naszeldine R. N., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 408 (1961).
Полифторалкильные производные S и Se.
Becke-Goehring M., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 2, 159 (1960).
Химия соединений серы с азотом.
Becke-Goehring M., Quart. Rev., 10, 437 (1956).
Химия нитридов серы.
Cady G. H., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 2, 105 (1960).
Фторсодержащие соединения серы.
Cilento G., Chem. Rev., 60, 147 (1960).
Исчерпывающий обзор по использованию d-орбиталей в органической химии серы.

- Cruickshank D. W. J., J. Chem. Soc., 1961, 5486.
 Подробное обсуждение $d\pi-p\pi$ -связывания в SO.
 Foss O., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 2, 237 (1960).
 Исчерпывающее описание соединений с S—S-связями.
 George J. W., Prog. Inorg. Chem., 2, 33 (1960).
 Галогениды и оксогоалогениды элементов групп V6 и VI6.
 Gillespie R. J., J. Am. Chem. Soc., 82, 5978 (1960).
 Валентность и связывание в гидридах и галогенидах.
 Gillespie R. J., Robinson E. A., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1, 386 (1959).
 Серная кислота как растворитель.
 Gillespie R. J., Robinson E. A., in Non-aqueous Solvent systems, Academic Press, New York, 1965.
 Серная кислота как растворитель.
 Gosselck J., Angew. Chem. (Internat.), 2, 660 (1963).
 Обзор селенорганических соединений.
 Milligan B., Swan J. M., Rev. Pure Appl. Chem., 12, 73 (1962).
 Соли тиоарил- и тиоалкилэфиров тиосерной кислоты.
 Parker A. J., Kharasch N., Chem. Rev., 59, 583 (1959).
 Разрыв S—S-связи.
 Price C. C., Oae S., Sulfur Bonding, Ronald Press, New York, 1962.
 Химические свойства и типы связей сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и т. д.
 Reid F. E., Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Chemical Publishing Co., New York, 1963.
 T. V. Рассматривает CS₂, тиомочевину и т. д.
 Schenk P. W., Steudel R., Angew. Chem. (Internat.), 4, 402, (1965).
 Обзор низших окисей и полиокисей серы.
 Sulphur Manual, Texas Gulf Sulphur Co., New York, 1959.
 Symposium on the Inorganic Chemistry of Sulfur, Chem. Soc., (London), Spec. Publ. № 12 (1958).
 Teller W. N., ed., Sulphur Data Book, McGraw-Hill, New York, 1954.
 Thorn G. D., Ludwig R. A., The Dithiocarbamates and Related Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1962.
 vander Heijde H. B. in Organic Sulfur Compounds, N. Kharasch, ed., Pergamon Press, London, 1961.
 Неорганические кислоты серы.
 Waddington T. C., in Non-Aqueous Solvent Systems, Academic Press, New York, 1965.
 Жидкая двуокись серы.
 Wadsley A. D., in Non-Stoichiometric Compounds, L. Mandelcorn, ed. Academic Press, New York, 1964.
 Обстоятельное обсуждение халькогенидов металлов.
 Yost D. M., Russell H., Systematic Inorganic Chemistry (of the 5th and 6th Group Elements), Prentice-Hall, New York, 1946.
 Отдельные вопросы химии серы, селена и теллура.
- 1a. Schmidt M., in Inorganic Polymers, F. G. A. Stone, W. A. Graham, eds., Academic Press, New York (1962).
 - 1b. Gimblett F. G. R., Inorganic Polymer Chemistry, Butterworths, London, 1963.
 - 1в. Meyer B., Chem. Rev., 64, 429 (1964). Хороший и совершенно исчерпывающий обзор аллотропии серы с 322 литературными ссылками.
 - 2a. Sands D. E., J. Am. Chem. Soc., 87, 1395 (1965).
 - 2б. Bjorvatten T., Acta Chem. Scand., 16, 747 (1962).

3. Prins J. A., Tunstra F., Physica, 29, 328, 884 (1963).
4. Berkowitz J., Marquart J. B., J. Chem. Phys., 39, 275 (1963).
5. Rice F. O., Radford H. E., J. Chem. Phys., 33, 774 (1960); Meyer B., J. Chem. Phys., 37, 1577 (1962).
- 6a. Pryor W. A., Mechanism of Sulfur Reactions, McGraw-Hill, New York, 1962.
- 6б. Davis R. E., «Nucleophilic Displacement Reactions at S—S Bonds» in Survey of Progress of Chemistry, Vol. II, A. F. Scott, ed., Academic Press, New York, 1964.
7. Hayes K. E., Haase N. R., J. Chem. Educ., 40, 149 (1963).
8. Glemser O., Angew. Chem. (Internat.), 2, 530 (1963).
9. Jolly W. L., Becke-Goebring H., Inorg. Chem., 1, 76 (1962), see also Logan N., Jolly W. L., Inorg. Chem., 4, 1508 (1965).
- 10a. Braterman P. S., J. Chem. Soc., 1965, 2297.
- 10б. Craig D. P., Paddock N. L., J. Chem. Soc., 1962, 4118.
- 10в. Cordes A. W., Kruh R. F., Gordon E. K., Inorg. Chem., 4, 681 (1965).
11. Chapman D., Massey A. G., Trans. Farad. Soc., 58, 1284 (1962).
12. Kirchhoff W. H., Wilson E. B., Jr., J. Am. Chem. Soc., 84, 334 (1962).
13. Roberts H. L., Quart. Rev., 15, 30 (1961).
 Пространный обзор соединений S—F.
14. Kuczkowski R. L., J. Am. Chem. Soc., 86, 3617 (1964); Seel F., Budentz R., Chem. Ber., 98, 251 (1965); Brown R. D., Burden F. R., Pez G. P., Chem. Comm., 1965, 276.
15. Smith W. C., Angew. Chem. (Internat.), 1, 467 (1962).
 Обзор химии SF₄.
16. Tunder R., Siegel B., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1097 (1963).
- 17a. Case J. R., Nyman F., Nature, 193, 473 (1963).
- 17б. Demitras G. C., MacDonaid A. G., Inorg. Chem., 3, 1198 (1963).
18. Padma D. K., Murthy A. R. V., Inorg. Chem., 3, 1633 (1964).
19. Tullock C. W., Coffman D. D., Muettteries E. L., J. Am. Chem. Soc., 86, 357 (1964).
20. Ruff J. K., Lustig M., Inorg. Chem., 3, 1422 (1964).
21. Rosser R. J., Whitt F. R., J. Appl. Chem., 10, 229 (1960).
22. Wiles L. A., Ariyan Z. S., Chem. and Ind., 1962, 2102.
 О реакциях S₂Cl₂ с органическими соединениями.
23. Nakamura D., Ito K., Kubo M., Inorg. Chem., 2, 61 (1963).
24. Aynsley E. E., Hazell A. C., Chem. and Ind., 1963, 611.
25. Cordes A. W., Hughes T. V., Inorg. Chem., 3, 1640 (1964).
26. Foss O., et al., Acta Chem. Scand., 15, 1939, et seq., 1615 et seq. (1961); 16, 779 (1962); 17, 1806 (1963).
27. Norris T. H., J. Phys. Chem., 63, 383 (1959).
28. Braye E. H., Hubel W., Angew. Chem. (Internat.), 2, 217 (1963); see also Lindqvist L., Inorganic Adduct Molecules of Oxo Compounds, Springer-Verlag, 1963.
29. Byrd W. E., Inorg. Chem., 1, 762 (1962).
30. Gilbert E. E., Chem. Rev., 62, 549 (1962).
 Реакции SO₂ и его аддукты с органическими соединениями.
- 31a. Schmidt M., Bornmann P., Wilhelm I., Angew. Chem. (Internat.), 2, 691 (1963).
- 31б. Mijihoff F. C., Acta Cryst., 18, 795 (1965).
32. Golding R. M., J. Chem. Soc., 1960, 3711.
33. Walrafen G. E., J. Chem. Phys., 38, 90 (1962); 37, 1468 (1962).
34. Hofmeister H. K., van Wazer J. R., Inorg. Chem., 1, 811 (1962).
35. Gillespie R. J., Robinson E. A., Can. J. Chem., 40, 645, 658 (1962).

36. Walrafen G E, J Chem. Phys., 39, 1479 (1963).
37. Raman S., Inorg. Chem., 3, 634 (1964).
38. Nardelli M., Fava G., Acta Cryst., 15, 477 (1962).
39. Dunitz J. D., Acta Cryst., 9, 579 (1956).
40. Rinker R. G., Gordon T. P., Corcoran W. H., Inorg. Chem., 3, 1467 (1964); Atkins P. W., Horsfield A., Symons M. C. R., J. Chem. Soc., 1964, 5220.
41. См. [1a] и Schmidt M., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1165 et seq. (1964).
42. Dudley F. B., J. Chem. Soc., 1963, 3407.
43. Lustig M., Cady G. H., Inorg. Chem., 1, 714 (1962); Gilbreath W. P., Cady G. H., Inorg. Chem., 2, 496 (1963).

22

VII ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ:

Cl, Br, I, At

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

22.1. Электронные структуры и валентность

Электронные структуры и некоторые другие свойства элементов VII группы (галогенов) приведены в табл. 22.1.

Таблица 22.1

Некоторые свойства галогенов

Элемент	Электронная конфигурация	Средняя энергия ионизации, эВ	Электронно-отрицательность	I, ккал/моль	I, эВ	Кристаллическая решетка, Å	Ковалентный радиус, Å
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	79,6	4,10	—188	—223	1,31	0,64
Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	83,3	2,83	—34,6	—103	1,81	0,99
Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	77,5	2,74	58,76	—7,2	1,96	1,14
I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	70,6	2,21	184,35	113,5	2,219	1,33
At	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	—	1,96	—	—	—	—

* По методу Оллреда—Рохова, см. табл. 4.3

Так как в структуре их атомов недостает лишь одного электрона для завершения оболочки инертного газа, то эти элементы образуют отрицательно заряженный ион X^- и простые ковалентные связи $-X$. По химическим свойствам эти элементы типичные неметаллы, и свойства самих элементов и их соединений довольно закономерно изменяются с уменьшением электроотрицательности. Значительно большие различия имеются в свойствах фтора и хлора, чем других пар элементов; некоторые из них уже были рассмотрены в главе, посвященной фтору (см. стр. 220). Хотя нет обстоятельных химических данных о существовании положительно заряженных ионов, все же есть вполне

убедительные доказательства возможности образования катионов хлора, брома и йода и, если бы это было возможно изучить, — астата.

Хотя обычно фтор образует только одну связь, известны мостиковые соединения с координационным числом для фтора, равным двум, например $(\text{SbF}_6)_n$, $(\text{BeF}_2)_n$ и $\text{K}^+ \{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}^-$. Для других элементов (в формально окисленном состоянии +VII) известны высоковалентные соединения, но только кислородсодержащие (например, ClO_4^-), или соединения галогенов между собой (например, BrF_3). Использование *d*-орбиталей может в принципе привести к образованию кратных связей для Cl, Br и I.

22.2. Псевдогалогены

Псевдогалогенами или галогеноидами называют молекулы, состоящие более чем из двух электроотрицательных атомов, которые в свободном состоянии напоминают молекулы галогенов. Псевдогалогены образуют ионы, напоминающие по свойствам соответствующие ионы, образуемые галогенами. Наиболее важными среди них являются $(\text{CN})_2$ дициан; $(\text{OCN})_2$ диоксидиан [Ia]; $(\text{SCN})_2$ дитиоциан; $(\text{SeCN})_2$ диселеноциан и $(\text{SCSN}_2)_2$ азидокарбондисульфид. Кроме того, сюда относятся азид-ион N_3^- , для которого нет соответствующего псевдогалогена в свободном виде.

Ниже перечислены физические и химические свойства галогенов и галогенид-ионов, в соответствии с которыми вещества можно отнести к псевдогалогенидам:

1) галогеноид должен быть летучим веществом, состоящим из симметричной комбинации двух радикалов $\text{X}-\text{X}$;

2) галогеноид должен реагировать с металлами с образованием солей, содержащих X^- -анионы;

3) их соли серебра, ртути(I) и свинца(II) должны быть нерастворимы в воде;

4) должны существовать кислоты HX ;

5) радикалы псевдогалогенов должны образовывать соединения между собой $\text{X}-\text{X}'$ и с галогенами, например $\text{Cl}-\text{X}$;

6) галогеноид-ионы должны образовывать комплексы с металлами, такие же, как галогенид-ионы, например HgCl_4^{2-} , CoCl_4^{2-} и т. д.;

7) галогеноиды должны образовывать соединения с ковалентными связями, аналогичные ковалентным галогенидам;

8) X^- -ион должен окисляться до X_2 подходящим окислителем.

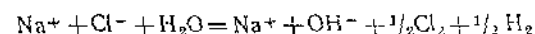
Некоторые вопросы химии псевдогалогенов уже были рассмотрены ранее при описании соединений углерода и азотистоводородной кислоты; комплексы металлов часто будут упоминаться в гл. 29 и 30. Хотя в литературе есть упоминание о TeCN^- -ионе, новые исследования [16] показали, что в действительности такой ион не известен.

ЭЛЕМЕНТЫ

Вследствие высокой реакционной способности ни один из галогенов в свободном виде не встречается в природе. Все они известны в форме двухатомных гомоядерных и неполярных молекул. Силы сцепления между этими молекулами в конденсированной фазе являются только слабыми вандерваальсовыми силами. Поэтому здесь существует та же закономерность изменения точек плавления и кипения, что и у инертных газов, так как в обоих случаях они зависят от двух факторов, а именно от увеличения массы и вандерваальсовых сил с увеличением размера и поляризуемости атома или молекулы. Углубление окраски элементов в свободном виде и их ковалентных соединений с ростом порядкового номера галогена происходит в основном вследствие увеличивающегося сдвига полос переноса заряда в абсорбционных спектрах в более длинноволновую область.

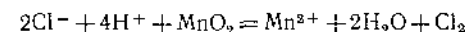
22.3. Хлор

При обычной температуре хлор желто-зеленый газ. В природе хлор встречается главным образом в виде хлорида натрия в морской воде, в соленых озерах и в виде отложений, происхождение которых связано с высыханием древних соленых озер. В промышленности хлор получают электролизом рассола



Хлор и водород можно также получить электролизом теплой 22%-ной соляной кислоты, образующейся в качестве побочного продукта при хлорировании.

Хотя необходимость получения хлора в лаборатории возникает редко, все же удобным способом получения его в этих условиях является окисление Cl^- -иона в кислых растворах сильными окислителями, такими, как MnO_2



Хлор умеренно растворим в воде, при этом он реагирует с ней (см. стр. 429).

При пропускании хлора в разбавленный раствор CaCl_2 при 0° образуются легкие кристаллы «гидрата хлора», имеющие состав $\text{Cl}_2 \cdot 7,3 \text{H}_2\text{O}$. Это клатратное соединение с порами среднего размера и приблизительно с 20% пор малого размера, заполненными молекулами хлора.

Хлор, встречающийся в природе, содержит 75,4 ат. % ^{35}Cl и 24,6 ат. % ^{37}Cl . Можно получить образцы, обогащенные тем или другим стабильным изотопом, и обогащенный образец использовать в методе меченых атомов. ^{38}Cl — искусственный радиоактивный изотоп (β , $2 \cdot 10^6$ лет) — также можно применить в качестве радиоактивного индикатора. Оба изотопа, встречающиеся в природе, имеют ядерный спин, и использование метода ЯМР в принципе возможно для соединений, содержащих хлор, хотя в этом отношении имеется мало опубликованных данных. Оба ядра имеют электрический квадрупольный момент. Изучение взаимодействия ядерного квадрупольного момента с неоднородным электрическим полем, обусловленным распределением электронов вокруг атомов, дает интересную информацию о характере связей хлора.

22.4. Бром

В природе бром встречается главным образом в виде бромидов щелочных и щелочноземельных элементов вместе с соединениями хлора, но в гораздо меньших количествах. В промышленности бром получают хлорированием рассолов или морской воды при $\text{pH} \sim 3,5$ при пропускании струи воздуха. В лабораторных условиях бром, как и хлор, можно получить окислением бромид-иона, например MnO_2 .

При комнатной температуре бром — подвижная темно-красная жидкость. Он умеренно растворим в воде (33,6 г/л при 25°), смешивается с неполярными растворителями, такими, как CS_2 и CCl_4 . Подобно хлору, он образует кристаллический гидрат, но структура его отлична от структуры «гидрата хлора».

Бром, встречающийся в природе, содержит 50,57 ат. % ^{79}Br и 49,43 ат. % ^{81}Br . Оба ядра имеют спины и ядерные квадрупольные моменты, но, кроме констант квадрупольного взаимодействия, нет данных, которые можно было бы использовать в химии.

22.5. Иод

В природе иод встречается в виде иодидов, а также в виде податтов натрия и кальция. Кроме того, иод концентрируется в различных морских организмах. Получение иода включает либо окисление иодида I^- , либо восстановление иодата IO_3^- до иодида с последующим окислением до свободного иода. Детали метода в значительной мере зависят от исходного материала. Обычно используют реакцию окисления I^- в кислом растворе при помощи MnO_2 ; при необходимости эту реакцию можно применить и для лабораторного получения иода.

Иод — твердое вещество со слабым металлическим блеском. При атмосферном давлении он возгоняется без плавления, образуя фиолетовый пар. В воде иод растворяется плохо (0,33 г/л при 25°), но легко растворяется в неполярных растворителях, таких, как CS_2 и CCl_4 , образуя фиолетовые растворы. В ненасыщенных углеводородах, жидкой SO_2 , спиртах и кетонах иод растворяется с образованием коричневых растворов, а в бензоле образует розовато-коричневый раствор (см. ниже).

Иод образует хорошо известный комплекс синего цвета с крахмалом, в котором атомы иода заполняют каналы полисахарида амилозы.

Природный иод состоит из одного изотопа ^{127}I , имеющего спин и квадрупольный момент, для которого определена константа квадрупольного взаимодействия.

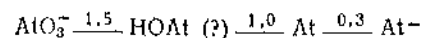
22.6. Астат, At. Элемент 85

Различные изотопы элемента 85 были идентифицированы как короткоживущие побочные члены естественных рядов урана и тория. В количествах, достаточных для доказательства его существования и изучения некоторых свойств, элемент впервые был получен в 1940 г. в циклотроне по реакции: $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$. Этот изотоп имеет период полураспада 7,5 часа и распадается приблизительно на 60% путем захвата электрона и приблизительно на 40% путем α -распада. Элемент был назван астатом от греческого слова «неустойчивый». В настоящее время известно около 20 изотопов астаата, наиболее долгоживущий изотоп ^{210}At имеет период полураспада всего 8,3 часа.

Так как даже наиболее устойчивый изотоп является короткоживущим, макроколичества элемента не удастся накопить. Поэтому сведения о химии At основаны исключительно на изучении его микроколичеств, которые показали, что он ведет себя так, как и следовало ожидать при экстраполяции свойств других галогенов (соответственно занимаемому им положению в группе). Этот элемент в свободном виде весьма летуч. Он в некоторой степени растворяется в воде, из которой, подобно иоду, может быть извлечен бензолом или четыреххлористым углеродом. Подобно иоду, его нельзя экстрагировать из щелочных растворов.

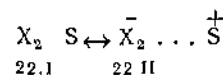
At^- -ион получают восстановлением SO_2 или цинком, но не двухвалентным железом (эти данные дают некоторое представление о величине окислительного потенциала At^-). Этот ион соосаждается с осадками AgI или THI . Известны положительные степени его окисления. Бром и, до некоторой степени, ионы трехвалентного железа окисляют его до AtO^- или HAtO . HClO или $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при нагревании

окисляют его до аниона, который ведет себя аналогично IO_3^- и является, очевидно, AtO_3^- . Астат можно также обнаружить в осадке солей, содержащих $(\text{Iru}_2)^+$, что указывает на возможность существования $(\text{Atru}_2)^+$. В 0,1 M растворе кислоты потенциалы, по-видимому, таковы:



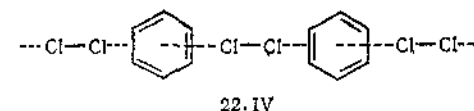
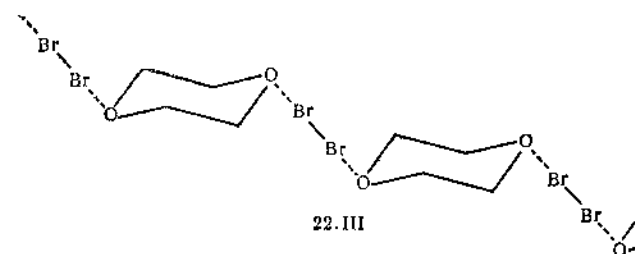
22.7. Соединения галогенов с переносом заряда

Как было отмечено выше, цвет раствора иода в органических растворителях зависит от их природы. Было показано, что в донорных растворителях происходит сольватация и образование комплексов $1:1$, $1_2 \dots S$. Считают, что такое взаимодействие осуществляется с «переносом заряда» и образующиеся комплексы называют комплексами с переносом заряда. Название происходит от природы взаимодействия, в котором связующая энергия обусловлена частичным переносом заряда. Основное состояние системы можно описать как резонансный гибрид 22.I и 22.II с преобладанием 22.I. Электронный переход к возбужденному состоянию, которое также является резонансным гибридом 22.I и 22.II с преобладанием 22.II, характерен для этих комплексов. Этот переход соответствует видимой или близкой к ней области спектра и вызывает появление характерной интенсивной окраски. Такой переход называют переходом с переносом заряда



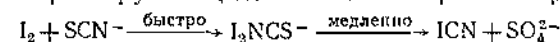
Хотя в этом отношении наиболее изучен иод, хлор и бром имеют подобные ему свойства. Для данной группы доноров частота интенсивной абсорбционной полосы с переносом заряда в ультрафиолете зависит от потенциала ионизации молекулы донорного растворителя и перенос заряда осуществляется либо от π -электронной системы, как в бензоле, либо от свободной пары электронов, как в эфирах и аминах [2,3]. Спектры и комплексы с переносом заряда имеют важное значение и в других разделах химии (см., например, гл. 26.14.)

Для галогенов и соединений их между собой, таких, как ICl , комплексы с переносом заряда можно изолировать в твердом виде [4], однако для этого часто необходима низкая температура. Так, диоксан с Br_2 образует соединение с цепной структурой (22.III), в которой расстояние $\text{Br}-\text{Br}$ (2,31 Å) лишь немного больше, чем в молекуле Br_2 (2,28 Å). В соединении с бензолом (22.IV) молекулы галогена лежат вдоль оси, перпендикулярной центру колец.



В других кристаллических соединениях, таких, как $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NI}_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{COI}_2$, один атом галогена связан с атомом донора, а второй атом находится на некотором расстоянии от него, как в $\text{N} \dots \text{X}-\text{X}$. У многих соединений, содержащих в качестве доноров атомы O и N, имеется значительное сходство во взаимодействии с образованием водородных связей.

В некоторых реакциях комплексы с переносом заряда образуются в качестве промежуточных продуктов; так, I_2 сначала реагирует с KSCN в воде с образованием желтого раствора, который затем медленно реагирует в щелочных или нейтральных растворах [5]



ОКИСЛЫ, КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИЕ КИСЛОТЫ И ИХ СОЛИ

22.8. Окислы

В табл. 22.2 приведены некоторые данные для известных окислов хлора, брома и иода.

Таблица 22.2

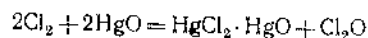
Окислы хлора, брома и иода					
Хлор	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Бром ^а	Т. пл., °C	Иод
Cl_2O	$\sim 4^5$	-116	Br_2O	-18	I_2O_4
ClO_2	$\sim 10^5$	-5,9	Br_2O_3 или BrO_3		I_4O_9
Cl_2O_6		3,5	BrO_2		I_2O_7
Cl_2O_7	82 ^б	-91,5	Br_2O_7 (?)		I_4O_7 (?)

^а Разрушаются при нагревании.

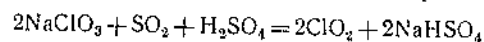
^б Взрываются.

Оксиды фтора были уже обсуждены; их называют фторидами кислорода вследствие большей электроотрицательности фтора, чем кислорода. Соединения же остальных галогенов с кислородом правильнее называть *оксидными галогенидами*, так как кислород более электроотрицателен, чем хлор, бром и йод, хотя по сравнению с хлором и не в очень значительной степени. Все оксиды формально можно рассматривать как ангидриды или смешанные ангидриды соответствующих кислородсодержащих кислот, но это положение не имеет большого практического значения в их химии. Вообще они не очень распространены и не особенно важны.

Оксиды хлора. Все оксиды хлора очень реакционноспособны и неустойчивы, при определенных условиях склонны взрываться. Наиболее изученной является окись хлора Cl_2O , представляющая собой при комнатной температуре желто-красный газ. При нагревании или при пропускании электрического разряда она довольно легко взрывается, распадаясь на Cl_2 и O_2 . При растворении в воде окись хлора образует оранжево-желтый раствор, содержащий некоторое количество HClO . Формально окись хлора можно считать ангидридом этой кислоты. В растворах щелочей образуются гипохлориты. Молекула Cl_2O является угловой и симметричной с длиной связи $\text{O}-\text{Cl}=1,71 \text{ \AA}$ и углом $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl} 111^\circ$. Окись хлора образуется при взаимодействии свежеприготовленной окиси ртути с газообразным хлором или раствором хлора в четыреххлористом углероде



Двуокись хлора очень реакционноспособное соединение и может очень энергично взрываться. Смеси с воздухом, содержащие такое количество ClO_2 , что парциальное давление ее не превышает 50 мм рт. ст., безопасны. Действительно, ClO_2 производят в больших количествах и используют в качестве сильного окислителя в некоторых технологических процессах. Но поскольку ClO_2 способна взрываться, ее нигде не транспортируют и получают непосредственно на месте. Лучший способ получения ее — взаимодействие разбавленного раствора H_2SO_4 с KClO_3 в присутствии шавелевой кислоты в качестве восстановителя, так что выделяющаяся CO_2 служит для разбавления ClO_2 . В промышленности ClO_2 получают экзотермической реакцией хлората натрия с двуокисью серы в 4—4,5 М растворе серной кислоты, содержащем 0,05—0,25 М хлорид-иона



При комнатной температуре ClO_2 представляет собой желтоватый газ с симметричной структурой, длина связи $\text{Cl}-\text{O} 1,49 \text{ \AA}$ и угол $\text{O}-\text{Cl}-\text{O} 117^\circ$. Следует заметить, что ClO_2 состоит из нечетных молекул. Вообще двуокись хлора не проявляет заметной склонности к димеризации, возможно, потому, что электрон менее локализован у

центрального атома, чем в других нечетных молекулах. ClO_2 растворима в воде; растворы, содержащие до 8 г/л ClO_2 , устойчивы в темноте. На свету раствор медленно разрушается с образованием HCl и HClO_3 . В щелочных растворах довольно быстро образуется смесь хлорит- и хлорат-ионов, тогда как в кислых растворах происходит восстановление до HClO_2 с последующим разложением на $\text{HCl} + \text{HClO}_3$.

Шестиокись хлора Cl_2O_6 в виде красной маслообразной жидкости образуется при ультрафиолетовом облучении двуокиси хлора или при действии озона на двуокись хлора. Определение ее молекулярного веса в растворе четыреххлористого углерода показало, что она представляет собой димер, но из этих измерений также можно заключить, что и в чистом виде и в водных растворах происходит частичная диссоциация до ClO_3 . Шестиокись неустойчива, разрушается даже в точке плавления с образованием ClO_2 и O_2 и со взрывом реагирует с органическими веществами (такими, как смазка для кранов) и другими восстанавливающими веществами. С водой и щелочами Cl_2O_6 реагирует с образованием смеси хлорат- и перхлорат-ионов. Структура молекулы неизвестна.

Семиокись хлора — наиболее устойчивое из всех кислородных соединений хлора, но она также взрывается при нагревании или от удара. Ее получают в виде бесцветной маслообразной жидкости при дегидратации хлорной кислоты под действием P_2O_5 при -10° и при последующей осторожной перегонке в вакууме. С водой и щелочами Cl_2O_7 реагирует с образованием перхлорат-иона. Изучение ИК-спектров ее пара показало, что она имеет структуру $\text{O}_3\text{ClOClO}_3$ [61].

Оксиды брома были охарактеризованы только совсем недавно и изучены еще недостаточно. Все они имеют низкую термическую устойчивость. Br_2O — красно-коричневая жидкость, разлагается с заметной скоростью при температуре -50° . Br_3O_8 (которой приписывают формулу BrO_3) — белое твердое вещество, неустойчивое при температуре выше -80° , но устойчивое в атмосфере озона. BrO_2 — желтое твердое вещество, неустойчивое при температуре выше -40° ; при определенных условиях оно разлагается в вакууме с выделением Br_2O и белого твердого вещества, возможно Br_2O_7 .

Оксиды йода. Из оксидов йода наиболее важное значение имеет белый кристаллический иодноватый ангидрид I_2O_5 , получаемый нагреванием HIO_3 выше 240°



Он устойчив до 300° , а затем плавится с разложением на йод и кислород. Он является ангидридом иодноватой кислоты и немедленно реагирует с водой по реакции, обратной (22.1). В качестве окислителя он взаимодействует с разными веществами, такими, как H_2S , HCl и CO . Наиболее важное применение ангидрида иодноватой

кислоты—использование его в качестве реактива для определения СО. Иод, выделяющийся в эквивалентном количестве по уравнению (22.2), можно определить обычным иодометрическим методом



ИК-спектры показали, что I_2O_5 имеет структуру O_2IOIO_2 .

Природа других оксидов иода, I_2O_4 , I_2O_6 и I_2O_7 , менее определена. Они разрушаются при нагревании до $\sim 100^\circ$ с образованием I_2O_5 и иода или иода и кислорода. Желтая твердая I_2O_4 , получаемая при частичном гидролизе $(\text{IO})_2\text{SO}_4$ (будет рассмотрена ниже), в соответствии с последними данными построена из полимерных цепей I—O со связующими $[\text{IO}_3^-]$ -группами [7]. I_4O_9 , получающаяся при обработке I_2 озонированным кислородом, можно рассматривать как $\text{I}(\text{IO}_3)_3$. I_4O_9 получается в виде твердого оранжевого полимера при действии 65%-ного олеума на HIO_4 , тогда как в 100%-ной H_2SO_4 HIO_4 разлагается до O_2 , O_3 и H_2IO_3^+ [8].

22.9. Кислородсодержащие кислоты

Известные кислородсодержащие кислоты галогенов перечислены в табл. 22.3. В основном химия этих кислот и их солей очень сложна. Растворы всех кислот и различных их анионов можно получить взаимодействием свободных галогенов с водой или водными растворами щелочей. В первую очередь рассмотрим эти реакции.

Таблица 22.3

Кислородсодержащие кислоты галогенов

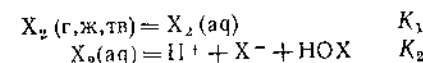
Фтор	Хлор	Бром	Иод
Нет	HClO^1 HClO_2^a HClO_3^a HClO_4	HBrO^a $\text{HBrO}_2^{(1)a}$ HBrO_3^a —	HIO^a — HIO_3 HIO_4 , H_5IO_6 , $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$

^a Соединение не получено в чистом виде

Реакции галогенов с H_2O и OH^- . В значительной степени объяснение этих реакций упорядочивается при использовании термодинамических данных (окислительные потенциалы и константы равновесия) и относительных скоростей конкурирующих реакций. Основные термодинамические данные приведены в табл. 22.4. Из них

можно рассчитать все необходимые потенциалы и константы равновесия.

Все галогены до некоторой степени растворимы в воде. Однако в любом растворе существуют продукты иные, чем просто сольватированные молекулы галогенов, так как реакция диспропорционирования протекает *быстро*. Для определения природы раствора пригодны два равновесия:



Значения K_1 для разных галогенов следующие: Cl_2 0,062, Br_2 0,21; I_2 0,0013. Значения K_2 можно вычислить из значений потенциалов, приведенных в табл. 22.4; они равны $4,2 \cdot 10^{-4}$ для Cl_2 ,

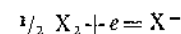
Таблица 22.4

Стандартные потенциалы (вольты) для реакций галогенов

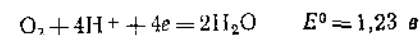
Реакция	Cl	Br	I
1) $\text{H}^+ + \text{HOX} + e = \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{г, ж, тв}) + \text{H}_2\text{O}$	1,63	1,59	1,45
2) $3\text{H}^+ + \text{HClO}_2 + 3e = \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{г, ж, тв}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,64	—	—
3) $6\text{H}^+ + \text{XO}_3^- + 5e = \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{г, ж, тв}) + 3\text{H}_2\text{O}$	1,47	1,52	1,20
4) $8\text{H}^+ + \text{XO}_4^- + 7e = \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{г, ж, тв}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1,42	—	1,31
5) $\frac{1}{2}\text{X}_2(\text{г, ж, тв}) + e = \text{X}^-$	1,36	1,07	0,53 ^a
6) $\text{XO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{X}^- + 2\text{OH}^-$	0,89	0,76	0,11
7) $\text{XO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{X}^- + 4\text{OH}^-$	0,78	—	—
8) $\text{XO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{X}^- + 6\text{OH}^-$	0,63	0,61	0,20
9) $\text{XO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{X}^- + 8\text{OH}^-$	0,56	—	0,39

^a 1 — можно окислять кислородом в водных растворах.

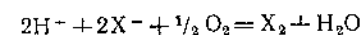
$7,2 \cdot 10^{-9}$ для Br_2 и $2,0 \cdot 10^{-13}$ для I_2 . Из приведенных ниже двух равенств



и



можно определить, что потенциал реакции



имеет значение $-1,62$ для фтора, $-0,13$ для хлора, $0,16$ для брома и $0,69$ для иода.

Таким образом, для насыщенных растворов галогенов в воде при 25° можно привести следующие данные (табл. 22.5). Отсюда следует, что концентрация HOCl в насыщенном водном растворе хлора

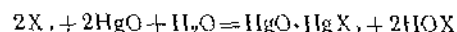
Таблица 22.5

Равновесные концентрации (моль/л) водных растворов галогенов при 25°

	Cl_2	Br_2	I_2
Общая растворимость	0,091	0,21	0,0013
Концентрация $\text{X}_2(\text{aq})$, моль/л	0,061	0,21	0,0013
$[\text{H}^-] = [\text{X}^-] = [\text{HOX}]$	0,030	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$

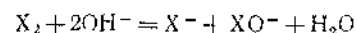
вполне ощутима, концентрация HOBr в насыщенном водном растворе брома значительно меньше, а HOI только в очень незначительном количестве содержится в насыщенном водном растворе йода.

Заметим, что все гипогалогенидные кислоты являются слабыми. Константы диссоциации имеют следующие значения: HOCl $3,4 \cdot 10^{-8}$; HOBr $2 \cdot 10^{-9}$ и HOI $1 \cdot 10^{-11}$. Как нетрудно заметить, реакцию галогенов с водой нельзя использовать для получения водных растворов гипогалогенидных кислот вследствие неблагоприятного равновесия. Обычным методом получения их служит реакция взаимодействия галогена с суспендированной окисью ртути



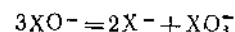
Все гипокислоты весьма неустойчивы, причем менее устойчива HOI , и ни одну из них нельзя получить в чистом виде. Все они хорошие окислители (табл. 22.4), особенно в кислых растворах.

Гипогалогенид-ионы в принципе можно получить растворением галогенов в растворах оснований в соответствии с общей реакцией



Поскольку значения констант равновесия для этой реакции вполне благоприятны ($7,5 \cdot 10^{15}$ для Cl_2 , $2 \cdot 10^8$ для Br_2 и 30 для I_2), реакция протекает с большой скоростью.

Однако дело осложняется склонностью гипогалогенид-ионов к диспропорционированию в щелочных растворах с образованием галогенат-ионов

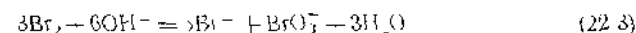


Для этой реакции константа равновесия в каждом случае имеет следующее значение: 10^{27} для ClO^- , 10^{15} для BrO^- и 10^{20} для IO^- . Таким образом, природа продукта, образующегося при растворении галогенов в основаниях, зависит от скорости, с которой первоначально

начально получающийся гипогалогенид подвергается диспропорционированию, и скорость диспропорционирования зависит от природы гипогалогенида и от температуры.

При комнатной и более низкой температуре ClO^- диспропорционирует медленно. Так, если хлор реагирует с основанием на холоду, получается достаточно чистый раствор Cl^- и ClO^- . В горячем растворе ($\sim 75^\circ$) скорость диспропорционирования довольно велика и в этих условиях можно получить хороший выход ClO_3^- .

Диспропорционирование BrO^- протекает достаточно быстро даже при комнатной температуре поэтому растворы BrO^- можно готовить или сохранять только при $\sim 0^\circ$. При температурах выше комнатной, например $50-80^\circ$, достигается количественный выход BrO_3^- в соответствии с уравнением (22.3)

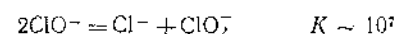


Скорость диспропорционирования IO^- велика при любой температуре, так что он не существует в растворах. При взаимодействии йода с основаниями образуется IO_3^- с количественным выходом по уравнению, аналогичному (22.3).

Остается рассмотреть равновесия и кинетические отношения других, еще не упомянутых пока кислородсодержащих анионов. Галогенид-ионы и соответствующие им кислоты не образуются при гидролизе галогенов. Из кислот HXO_3 в действительности известна только HClO_3 , HBrO_3 вероятно не известна, а образование HBrO_2 сомнительно. HClO_2 не образуется при диспропорционировании HClO , причем единственная причина этого — малая величина константы равновесия

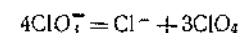


Для реакции



константа равновесия имеет благоприятную величину, но диспропорционирование ClO^- до ClO_3^- и Cl^- (см. выше) протекает со значительно большей скоростью, и поэтому данная реакция неосуществима.

Наконец, необходимо рассмотреть возможность образования пергалогенат-ионов при диспропорционировании галогенат-ионов. Так как HXO_3 и HXO_4 являются сильными кислотами, эти равновесия не зависят от значения pH. Для реакции

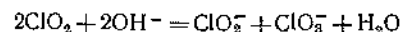


константа равновесия равна 10^{29} , но протекает эта реакция очень медленно в растворах даже вблизи 100° , поэтому перхлораты получают с трудом. Поскольку бромная кислота и перброматы не существуют, то бромат-ион совершенно устойчив. Константа равновесия

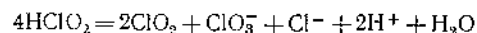
диспропорционирования иодата равна 10^{-53} , так что независимо от вопроса о скорости реакции диспропорционирование IO_3^- осуществиться не может.

В добавление к указанным выше реакциям можно привести дополнительные важные факты

Из кислот HClO_2 вполне определенно существует хлористая кислота, причем выше уже было отмечено, что она не может образоваться при диспропорционировании HClO . Ее можно получить в водных растворах обработкой суспензии хлорита бария серной кислотой с последующим отфильтровыванием осадка сульфата бария. Это относительно слабая кислота ($K \sim 10^{-2}$), в свободном состоянии ее нельзя выделить. Сами хлориты получают взаимодействием ClO_2 с растворами оснований



Хлориты используют для отбеливания. Щелочные растворы их довольно устойчивы, в кислых — образуется слабая кислота, довольно быстро разрушающаяся, вероятно, по следующему уравнению:



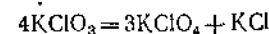
В свободном состоянии известна только иодноватая кислота. Это устойчивое белое твердое вещество, получающееся окислением иода концентрированным раствором азотной кислоты, перекисью водорода, озоном и другими сильными окислителями. Как уже отмечалось, при дегидратации она превращается в свой ангидрид I_2O_5 . Хотя такие соли, как KHI_2O_6 , существуют в твердом состоянии вследствие благоприятного значения энергии решетки и низкой растворимости, в водных растворах при концентрации до 0,1 М полимеризация иодноватой кислоты не установлена, но в более концентрированных растворах [9] полимеризация не исключена. Хлорноватую и бромноватую кислоты удобнее всего получать обработкой соответствующих солей бария серной кислотой. Все галогенат-ионы XO_3^- пирамидальны, как и следовало ожидать из-за наличия октета с одной неподеленной парой электронов на валентном уровне атома галогена.

Иодаты некоторых металлов, особенно Ce, Zr, Hf и Th, плохо растворимы, и их можно осадить из 6 н раствора азотной кислоты, что используют для удобного разделения ионов.

Как уже было отмечено, бромная кислота и перброматы не известны. Хлорная и иодная кислоты довольно значительно различаются, но обе они достаточно важны.

Хлорная кислота и перхлораты. Хотя диспропорционирование ClO_2^- до Cl^- и ClO_4^- термодинамически очень благоприятно, реакция в растворах протекает очень медленно и ее можно использовать

для получения перхлоратов. Наиболее обычный способ получения перхлоратов — электролитическое окисление хлоратов. Кроме того, при осторожном нагревании хлората калия, диспропорционирование может идти следующим образом:

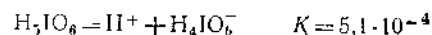


Известны перхлораты практически всех электроположительных металлов. За исключением некоторых из них, образованных большим катионом с низким зарядом (CsClO_4 , RbClO_4 и KClO_4) все они легко растворимы в воде. Твердые перхлораты с тетраэдрическим перхлорат-ионом часто изоморфны перманганатам, сульфатам, фтороборатам и другим солям с тетраэдрическими анионами. Особо важным свойством перхлорат-иона является очень слабая склонность его быть лигандом в комплексных соединениях, поэтому перхлорат часто используют при изучении комплексообразования в предположении, что поправка на концентрацию перхлоратного комплекса незначительна. Хотя это может быть справедливо для водных и очень похожих на них растворов, недавно появились сообщения о том, что если других конкурирующих доноров нет, то перхлорат-ион проявляет донорную емкость. Возможно, соединения $[\text{IO}_4]^-$ (CH_3)₃SnClO₄ и $[\text{Co}(\text{MeSCl}_2)_2\text{SMe}] ([\text{IO}_4]^-)$ являются наиболее яркими примерами этого.

Хлорную кислоту получают отгонкой воды из водных растворов в вакууме, это бесцветная жидкость, замерзающая при -11°C . Продажный концентрированный раствор хлорной кислоты является 72 вес. %-ным. В водных растворах это очень сильная кислота. Как следует из значений потенциалов, приведенных в табл. 22.4, перхлораты и хлорная кислота — очень сильные окислители. Тем не менее и кислота, и ее соли не склонны вступать в реакции при комнатной температуре. В горячих же и концентрированных растворах кислота и соли реагируют очень энергично и часто бурно. Хлорная кислота реагирует со взрывом с веществами органического происхождения, металлоорганические перхлораты особенно взрывоопасны.

В настоящее время нет доказательств существования пербромат-иона. Причиной этого вряд ли могут быть пространственные затруднения, по-видимому, это лучше объяснять слабым перекрыванием 4d-орбиталей брома с 2p-орбиталями кислорода с образованием π -связей. Для элементов третьего периода σ -связывание уменьшается от SiO_4^{4-} к ClO_4^- , в то же время π -связывание возрастает, так как усиливается поле ядра, которое сжимает 3d-орбитали. Анионы элементов четвертого периода GeO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} значительно менее устойчивы, это согласуется с ослаблением π -связывания, что ярче всего проявляется в полной неустойчивости иона BrO_4^- [11].

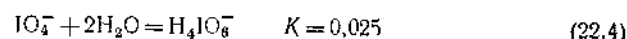
Иодная кислота и периодаты. Иодная кислота в растворах существует в виде тетраэдрического иона IO_4^- и в виде разных гидратированных форм, таких, как $\text{IO}_4(\text{OH})_2^-$ и $\text{IO}_4(\text{OH})_3^-$ или соответственно H_2IO_6^- и H_3IO_6^- . В сильноокислых растворах существует *парапериодная* кислота H_5IO_6 . Это довольно слабая кислота



Ион H_4IO_6^- находится в равновесии с $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$



и с *метапериодат*-ионом IO_4^-



В концентрированных кислых водных растворах, например 10М HClO_4 , идет дальнейшая протонизация с образованием $\text{I}(\text{OH})_6^+$ [8], тогда как в сильнощелочных растворах наблюдается димеризация периодат-иона с образованием $[\text{O}_4\text{I}(\text{OH})\text{O}_4]^{1-}$ [12а]

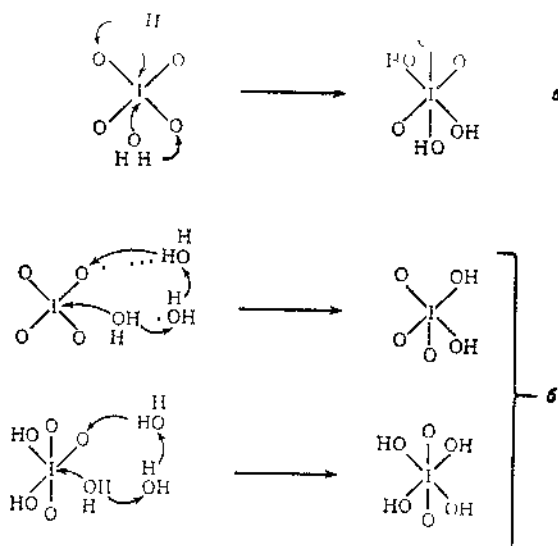


Рис 22.1 Схематическое представление (а) одно- и (б) двухстадийного механизма гидратации IO_4^- в $\text{IO}_2(\text{OH})_4^-$. Пунктирные линии соответствуют водородным связям.

Равновесия в растворах периодата устанавливаются, вероятно, быстро и зависят от pH раствора. Для реакции (22.4) [реакции псевдопервого порядка] константа скорости равна $1,9 \cdot 10^2$, ее можно сравнить с соответствующими константами скоростей гидратации

SO_2 и CO_2 , $3,4 \cdot 10^6$ и $4 \cdot 10^{-2}$. Механизм ее пока еще не установлен, но одно- и двухстадийные механизмы (рис 22.1) согласуются с кинетическими данными, хотя по другим причинам двухстадийный механизм представляется более вероятным [12б]

Основная особенность иодной кислоты и периодатов в том, что они являются сильными окислителями, которые обычно реагируют гладко и быстро и поэтому очень удобны в аналитической практике, например для окисления иона Mn^{2+} до перманганата.

Известно несколько типов солей иодной кислоты. Наиболее обычными являются кислые парапериодаты, такие, как $\text{NaH}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ и $\text{Na}_3\text{H}_4\text{IO}_6$. Метапериодаты с тетраэдрическим анионом IO_4^- также известны в твердом виде. Другие соли, такие, как $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержат попарно $[\text{O}_4\text{I}(\text{OH})\text{O}_4\text{I}(\text{OH})]^{4-}$, октаэдрические группы IO_6 , которых имеют общее ребро [13]. IO_6 -группы в периодатах обычно октаэдрические. Свободную кислоту можно дегидратировать при 80° до $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ и при 100° до HIO_4 . Сложность химии периодатов имеет сходство с кислородсодержащими кислотами сурьмы и теллура и периодаты во многом напоминают теллулаты.

ГАЛОГЕНИДЫ И ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

За исключением He, Ne и Ar все элементы периодической системы образуют галогениды, часто в разных окислительных состояниях, и галогениды являются одними из наиболее важных и обычных соединений. Ионный и ковалентный радиусы галогенов приведены в табл. 22.1

Имеется почти столько же способов классификации галогенидов, сколько и типов галогенидов, а их очень много. Известны не только бинарные галогениды, которые образуют ряды от простых соединений с молекулярными решетками до сложнейших полимеров и ионных соединений, но существуют и оксогоалогениды, гидроксогоалогениды и другие сложные галогениды разнообразных структурных типов.

22.10. Бинарные ионные галогениды

Галогениды металлов являются соединениями преимущественно ионного характера [14], хотя в некоторых случаях они могут быть и частично ковалентными. В действительности, конечно, существует равномерный переход от чисто ионных галогенидов через соединения с промежуточным характером к тем, которые по существу являются ковалентными. В качестве грубого приближения можно рас-

смаатривать те галогениды, у которых решетка состоит из дискретных ионов, а не из определенных молекулярных единиц, по сути дела ионными, хотя в ионных галогенидах все же может в значительной степени проявляться ковалентность во взаимодействии металла с галогеном.

Галогениды щелочных металлов (за исключением, может быть, лития), щелочноземельных металлов (кроме бериллия) и большинства лантанидов и нескольких галогенидов актинидов можно считать чисто ионными галогенидами. По мере увеличения отношения заряд/радиус, однако, ковалентность возрастает. Рассмотрим, например, последовательность KCl , $CaCl_2$, $ScCl_3$, $TiCl_4$. KCl — чисто ионное соединение, тогда как $TiCl_4$ фактически ковалентное. Нечто подобное имсет место и для металлов с переменной степенью окисления; низшие галогениды в большей мере являются ионными, в то время как высшие галогениды — ковалентные соединения. В качестве примеров можно привести $PbCl_2$ и $PbCl_4$, а также UF_6 , который является ионным соединением, тогда как UF_6 — газообразное ковалентное соединение.

При рассмотрении характера галогенида необходимо учитывать также размер и поляризуемость галогенид-иона. Так, имеется почти классический случай галогенидов алюминия: AlF_3 — почти ионное соединение, $AlCl_3$ имеет слоистую решетку, тогда как $AlBr_3$ и AlI_3 существуют в виде ковалентных димеров.

Большинство ионных галогенидов растворяются в воде с образованием гидратированных ионов металла и галогенид-ионов, хотя некоторые, такие, как хлориды, бромиды и иодиды Ag^+ , Cu^+ , Hg^+ и Pb^{II} , почти нерастворимы. Обратное положение не обязательно, так как ковалентные галогениды водорода, за исключением HF , фактически полностью диссоциируют в водном растворе. Растворимость в ряду в основном ионных галогенидов данного металла MF_n , MCl_n , MBr_n , MI_n может изменяться в любом порядке. Если все четыре галогенида действительно ионные, порядок изменения растворимости будет следующий: иодид > бромид > хлорид > фторид, так как господствующим фактором будет энергия решетки, возрастающая с уменьшением ионного радиуса. Этот порядок соблюдается среди галогенидов щелочных, щелочноземельных металлов и лантанидов. В последних двух случаях фториды фактически нерастворимы. С другой стороны, если в значительной мере проявляется ковалентность, то растворимость может изменяться таким образом, что фториды будут более растворимы, а иодиды наименее растворимы, как, например, в случае галогенидов серебра и ртути(I).

Итак, ясно, что нельзя делать простых обобщений, так как свойства галогенидов металлов определяются сочетанием ряда факторов.

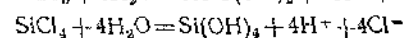
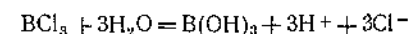
22.11. Ковалентные галогениды

Точно так же, как до этого рассматривали галогениды (которые в кристаллическом состоянии имеют отдельные ионы металла и галогена), считая их фактически ионными и, по-видимому, проявляющими некоторую степень ковалентности, так теперь класс ковалентных галогенидов можно ограничить соединениями, которые состоят из дискретных молекул даже в кристаллах. Отдельные молекулы в твердом веществе могут взаимно удерживаться ван-дер-Ваальсовыми силами и, возможно, силами взаимодействия диполь-диполь и диполь-наведенный диполь. Энергия решетки таких соединений невелика, поэтому ковалентные галогениды обычно более летучи, чем ионные.

Большинство электроотрицательных элементов и металлы в очень высокоокисленном состоянии образуют ковалентные галогениды. Среди них наиболее важными являются соединения водорода. Общие свойства их уже хорошо известны, и здесь необходимо рассмотреть их только кратко и частично. Так, HF уже была подробно обсуждена (стр. 225). При комнатной температуре HCl , HBr и HI — газы, легко растворимые в воде, при этом они фактически нацело диссоциируют на H^+ и X^- -ионы. Сила кислот возрастает в ряду $HCl < HBr < HI$. Причины этого, а также и того, что HF — сильная кислота, были уже рассмотрены (стр. 40). Энергии связей $H-X$ и термическая устойчивость заметно уменьшаются в ряду $HF > HCl > HBr > HI$, что связано с увеличением атомного номера галогена. Такая же закономерность с некоторыми отклонениями существует и среди галогенидов других элементов, образующих класс ковалентных галогенидов, таких, как соединения углерода и бора (они уже были обсуждены), а также P, As, Sb, Si, Ge, Sn, S, Se, Te и т. д.

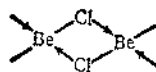
Все три кислоты при помощи водородной связи образуют анионы HX_2^- , хотя соли HBr_2^- и HI_2^- весьма неустойчивы. Их можно получить непосредственным взаимодействием HX с такими солями, как $(CH_3)_4NX$; их термодинамические характеристики изучены [15]. Очевидно [16], ион $[ClHCl]^-$ имеет симметричную структуру аналогично $[FHF]^-$.

Весьма общим свойством ковалентных галогенидов является склонность их к гидролизу с образованием галогеноводородной кислоты и кислородсодержащей кислоты другого элемента. Ниже приведены типичные примеры

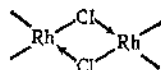


Специфические свойства ковалентных галогенидов, однако, зависят от особенностей рассматриваемого элемента; дальнейшее обсуждение ковалентных галогенидов можно найти в главах, посвященных другим элементам.

Образование *галогенных мостиков* между двумя атомами (в основном, но не исключительно металла) — обычное явление. Несмотря на то что образование таких мостиков часто приписывают донорным свойствам атома галогена за счет свободной пары электронов (22.V и 22.VI), длины обеих связей в мостике одинаковы и обе связи эквивалентны.



22.V



22.VI

Мостиковые галогениды известны в форме простых молекул, ионных частиц, например Al_2Br_6 , Ti_2Cl_3^- и $\text{Mo}_2\text{Cl}_4^{2+}$, а также в виде высокополимерных соединений. Известно также несколько соединений с одиночными мостиковыми связями. Образование неустойчивых промежуточных продуктов с одиночными галогенными мостиками может происходить в различных системах.

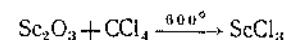
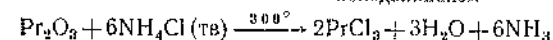
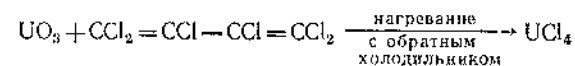
22.12. Приготовление безводных галогенидов

Хотя получение отдельных галогенидных соединений упоминается несколько раз в тексте, безводные галогениды имеют настолько важное значение в химии, что наиболее применимые общие методы приготовления их следует здесь отметить.

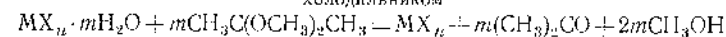
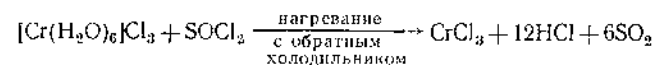
1. *Непосредственное взаимодействие.* Этот метод, вероятно, наиболее важный препаративный метод получения всех галогенидов; в нем используют соответствующие свободные галогены или их кислоты. Для переходных металлов обычно необходимы повышенные температуры, хотя реакция с Cl_2 или Br_2 протекает быстро; если тетрагидрофуран или другие эфиры применяют в качестве растворителя, галогениды получают в виде сольватов. Если возможно образование нескольких окисленных состояний какого-либо элемента в его галогенидах, то хлор при повышенной температуре образует соединения с элементом в более высокоокисленном состоянии, чем бром или йод. Неметаллы, такие, как фосфор, обычно реагируют со свободными галогенами легко без нагревания.

2. *Обмен галогена.* Многие соединения галогенов вступают в реакции быстрого обмена или с элементами, или с соответствующими им кислотами. Так как это обратимая реакция, то обычно необходим избыток реагента.

3. *Галогенирование соединениями галогенов.* Это важный метод, особенно для получения галогенидов металлов, и в первую очередь хлоридов. Реакция заключается в обработке при повышенной температуре безводного соединения, чаще всего окиси, соединениями хлора, такими, как CCl_4 , гексахлорбутадием, гексахлорпропен



4. *Дегидратация гидратированных галогенидов.* Гидратированные галогениды обычно легко получают из водных растворов. Иногда их удается дегидратировать нагреванием в вакууме, но часто это приводит к образованию оксогалогенидов или к загрязнению продукта. Для дегидратации можно использовать различные реагенты. Для хлоридов чаще всего применяют SOCl_2 . Другим довольно общим реагентом является 2,2-диметоксипропан



Во многих случаях образуются продукты присоединения ацетона или метанола, но при осторожном нагревании или отсасывании можно получить несольватированный продукт.

22.13. Галогенидные комплексы

Все галогенид-ионы, включая фторид, способны выступать в роли лиганда и образовывать с ионами разных металлов или с ковалентными галогенидами комплексы, такие, как FeCl_4^- , SiF_6^{2-} , HgI_4^{2-} и т. д., а также смешанные комплексы с другими лигандами, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. Здесь будут сделаны только некоторые общие замечания и приведены некоторые типичные характеристики таких комплексов; детальное обсуждение помещено в соответствующей главе, посвященной химии металла-комплексобразователя.

Наиболее важный общий вопрос — вопрос об относительном сродстве различных галогенид-ионов к иону данного металла. Однако здесь нет простого ответа. Для кристаллических веществ важную роль, очевидно, играет энергия решетки [17], и в этом случае известны такие ионы, как BF_4^- , BCl_4^- , BBr_4^- , из которых последние два существуют только в виде кристаллических солей с большими катионами, когда превалирующее значение имеет энергия решетки. При рассмотрении устойчивости комплексных ионов в растворах

важно иметь в виду, что: а) устойчивость комплекса обусловлена не только абсолютной устойчивостью $M-X \leftrightarrow M^+ \dots X^-$ -связи, но также устойчивостью связей ион-растворитель, и б) обычно может существовать весь ряд комплексов, $M^{2+}(aq)$, $MX^{(n-1)+}(aq)$, $MX_2^{(n-2)+}(aq)$, ..., $MX_x^{(n-x)+}(aq)$, где x — максимально возможное координационное число иона данного металла. Конечно, оба эти положения важны для любых типов комплексов в растворах.

Из обзора всех доступных данных по устойчивости галогенидных комплексов было найдено, что обычно устойчивость уменьшается в ряду $F > Cl > Br > I$, но для некоторых ионов металлов порядок обратный, а именно $F < Cl < Br < I$. Пока нет серьезного теоретического объяснения ни существованию таких последовательностей, ни существованию двух классов акцепторов по отношению к галогенид-ионам, поскольку отношение заряд/радиус, поляризуемость и способность использовать свободные внешние d -орбитали для обратного связывания — все это важные факторы, но их относительное значение еще не изучено. На основании некоторых данных можно заключить, что в комплексах, для которых порядок устойчивости к замещению соответствует ряду $Cl < Br < I$, действительный порядок прочности $M-X$ -связей следующий. $Cl > Br > I$ [18a], так что, по-видимому, главными факторами являются размер иона и поляризуемость [18б].

В литературе имеется много указаний на влияние пространственных факторов, например при объяснении таких явлений, как существование $FeCl_4^-(aq)$ в качестве высшего комплекса железа(III) с Cl^- -ионами, тогда как устойчивым фторидным комплексом является FeF_6^{3-} или в аналогичных случаях — существование $CoCl_4^{2-}$, $SiCl_4$, $SiCl_2$ как высших хлоридных комплексов по сравнению с фторидными CoF_6^{3-} , SF_6 , SiF_6^{2-} . Во многих таких случаях тщательный стерический анализ, изучающий вероятные длины связей и вандерваальсовы радиусы для галогенид-ионов, показывает, что различия в значении максимального координационного числа нельзя объяснить только стерическими факторами. Это положение также требует дальнейшего изучения.

Наконец, можно упомянуть, что равновесия образования галогенидных комплексов в сочетании с применением ионообменных анионитов можно использовать для эффективного разделения ионов в аналитических и радиохимических целях. Конечно, действительное разделение ионов металлов требует исследования многих равновесий металл — галогенид. Возьмем в качестве крайнего случая систему Co^{2+} и Ni^{2+} , которая трудна для разделения классическими химическими методами и в то же время эффективно разделяется при пропускании сильно солянокислого раствора через колонку с анионитом. Co^{2+} образует анионные комплексы $CoCl_4^{2-}$ и довольно устойчивый $CoCl_3^-$, тогда как никель в водных растворах не образует ани-

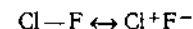
онных комплексов даже при высокой активности Cl^- , однако в неводных средах или в расплавах тетрахлориды никеля можно получить. Вообще эффективность разделения зависит от правильности использования различий в комплексообразовании катионов, если оба они проявляют некоторую склонность к образованию анионных галогенидных комплексов.

ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

22.14. Общие проявления электроположительности

Из предыдущего ясно, что в IV, V и VI группах металлический и электроположительный характер заметно усиливается при переходе от верхних членов группы к нижним. Эта закономерность в перечисленных группах действительно приводит к появлению вполне металлических свойств у наиболее тяжелых элементов (Pb, Bi и Po), а другие тяжелые элементы являются либо действительно металлами (Sn), либо обнаруживают некоторые металлические свойства (Sb, Te), хотя первые члены этих групп имеют ярко выраженные свойства неметаллов (C, N, O). Рассмотрим теперь, существует ли тенденция к усилению металлических свойств с увеличением атомного номера для галогенов. Можно ожидать, что очевидность отчетливого металлического характера у тяжелых элементов VII группы будет менее заметна, чем в предыдущих группах, по следующим двум причинам: во-первых, практически очень мало известно о At, который должен быть вполне металлическим элементом, во-вторых, вследствие ослабления металлического характера *вдоль каждого периода* в периодической системе иод будет менее металлическим, чем теллур (так же как Te менее металлическим, чем Sb, которая соответственно имеет менее металлические свойства, чем Sn). Конечно, иод в свободном виде является вообще неметаллом. Единственным доказательством, того что действительно наблюдается тенденция к усилению металлических свойств в ряду F, Cl, Br, I (которая ни в чем реально не обнаруживается), является усиление устойчивости положительного состояния окисления.

Для фтора неизвестны соединения, в которых атом фтора был бы в заметной степени положительным. Из данных изучения ядерного квадрупольного момента хлора следует, что связь в ClF лучше представлять при помощи резонанса



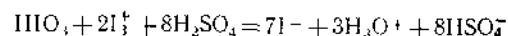
Прямых доказательств нет, но весьма вероятно, что в кислородных соединениях фтор почти нейтрален и несколько более отрицателен, чем кислород. Напомним также, что для фтора неизвестны кислородсодержащие кислоты и соответствующие им анионы.

Доказано, что Cl, Br и I могут быть электроположительными. Для удобства эти доказательства можно разделить на две группы. Первая группа рассматривает полярность связей. Как уже отмечалось для Cl₂, ядерный квадрупольный спектр Cl определенно указывает, что структура Cl⁺Γ⁻ вносит заметный вклад в электронное состояние молекулы. Ядерная квадрупольная спектроскопия также подтверждает валентность I⁺CN⁻ в ICN, I⁺Cl⁻ в ICl. Вообще следует ожидать, что если атом галогена образует связь с более электроотрицательным атомом, чем он сам, связь будет полярной, а галоген частично положительно заряженным. Однако едва ли можно сказать, что атом галогена существует в положительной степени окисления, хотя можно приписать положительную *степень* окисления (например, +VII для хлора в ClO₄⁻) по существу произвольно для удобства подбора коэффициентов окислительно-восстановительных реакций.

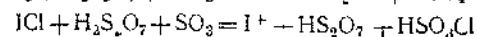
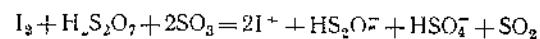
22.15. Положительные ионы галогенов и соединения

а) *Катионы иода*. Нет доказательств существования Cl⁺ или Br⁺, но хорошо известны I⁺, I₃⁺ и I₂⁺, а также I₂Cl⁺, I₂Br⁺ и ICl₂⁺, существующие при определенных условиях [19a, б]. Так как такие ионы высокоэлектрофильны, они могут существовать только в средах с низкими нуклеофильными свойствами, например в H₂SO₄ или HI. В более сильных донорных растворителях (см. ниже) происходит либо химическое взаимодействие с ними, либо образование сольватированных частиц, например рv₂I⁺.

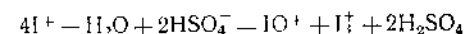
Иод растворяется в 100%-ной серной кислоте, образуя розовые растворы, абсорбционные спектры которых подобны спектрам паров иода, при добавлении Ag₂SO₄ растворимость I₂ возрастает от 10⁻³ до 0,5M вследствие образования AgI₂⁺-иона. Однако если I₂ растворить в 30%-ном oleme, то получается коричневый 0,5M раствор, содержащий I₂⁺, или, при избытке иода, I₃⁺. Ион I₃⁺, очевидно, изогнут под углом близким к 90°, подобно ICl₂⁺ в кристаллах [ICl₂]⁺[SbCl₆]⁻. При добавлении KIO₄ в качестве окислителя к коричневому раствору или HIO₃ к раствору I₂ в 100%-ной H₂SO₄ раствор окрашивается в темно-синий цвет.



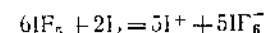
Аналогично синий раствор образуется при непосредственном растворении I₂ или ICl в 60%-ном oleme, действующем как сильный окислитель.



При большой концентрации I⁺ в растворе в 100%-ном H₂SO₄ происходит диспропорционирование.

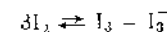


Растворы IO₂Γ и I₂OSO₂Γ (получающиеся при взаимодействии I₂ и S₂O₅Γ₂) в HSO₃Γ окрашены и имеют спектральные характеристики I₁ и I₂ соответственно [20a]. При растворении иода в IΓ [20б] получаются коричневые растворы, спектры которых подобны спектрам раствора иода в пиридине, но при добавлении следовых количеств воды появляется темно-синяя окраска, сравнимая с окраской растворов в серной кислоте.

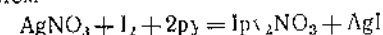


При электролизе раствора в IΓ, синий катион мигрирует к катоду; он парамагнитен $\mu_{\text{эф}} = 1,5 - 1,9 \mu_B$ и в его спектре имеются три абсорбционные полосы. Малый момент для двух несвязанных электронов можно объяснить сильным спин-орбитальным взаимодействием (см. гл. 25.5), и спектры отражают расщепление 3p-орбитали на простейший синглет и более высокие дважды вырожденные дублет вследствие асимметрии поля растворителя (теория поля лиганда, гл. 26).

Ионы, подобные I₃⁺, можно получить с подходящими анионами для ICl₂⁺, BrΓ⁺ и BrΓ₂⁺, так как расплавленный под электропроводом, то можно записать:

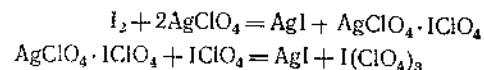


б) *Соединения галогена со степенью окисления +1*. Как уже отмечалось выше, I⁺ — сильный нуклеофильный ион и, вероятно, он должен энергично сольватироваться. Соединения, содержащие рv₂I⁺, давно известны. Общий способ их получения заключается в обработке соли серебра стехиометрическим количеством иода и избытком пиридина (py), растворенного в хлороформе в соответствии с общим уравнением:

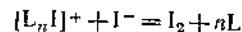


Иодид серебра осаждается немедленно и после фильтрования комплекс можно выделить добавлением эфира или бензина. Можно получить также соединение IpyNO. Вероятно, I⁺ стремится быть двухкоординированным, поэтому соединение Ipy₂NO₃ нужно представлять в виде [Ipy₂I]⁺NO₃⁻ а IpyNO — в виде [IpyONO]⁺. Раствор первого из них в ацетоне более электропроводящий, чем раствор второго. Если анионом является перхлорат, то образуется только Ipy₂ClO₄, что согласуется со стремлением I⁺ быть двухкоординированным и с хорошо известной слабой способностью ClO₄⁻ выступать в роли лиганда. При добавлении I₂ к раствору AgClO₄ в эфире при -85° обра-

зуется AgI и раствор, содержащий непрочный комплекс $\text{AgClO}_4 \cdot \text{IClO}_4$. Если к этому раствору добавить пиридин, то образуется $\text{py}_2\text{I}^+\text{ClO}_4^-$. При добавлении AgClO_4 к избытку иода в эфире при -85° происходят различные реакции и образуется желтый раствор $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$ [21]:



С карбоксильными анионами обычно образуются соединения типа $[\text{pyIOCOR}]$, растворы их в ацетоне слабо проводят электрический ток. Очевидно, иод в этих соединениях имеет степень окисления $+I$. При растворении этих соединений в растворе гидроокиси натрия, содержащем иодид-ион, и при последующем подкислении выделяется иод



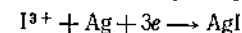
Выделение иода происходит количественно. При электролизе $[\text{pyIpy}]^+\text{NO}_3^-$ в безводном хлороформе иод выделяется только на *катоде*. Кроме пиридина, можно использовать другие основания, в частности различные метилзамещенные пиридина.

Рентгеноструктурное изучение показало наличие плоских катионов $[\text{pyIpy}]^+$ наряду с I_2^- и I_2 в соединении « py_2I_2 », полученном непосредственным взаимодействием иода с пиридином.

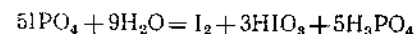
Аналогичные, но, как и следовало ожидать, менее устойчивые комплексы Br^+ , например $[\text{pyBrpy}]^+\text{NO}_3^- (\text{ClO}_4^-)$, можно получить указанными выше способами. Есть сообщение о существовании $[\text{pyClpy}]^+\text{NO}_3^-$.

в) *Соединения иода(III)*. Хотя нет доказательства образования ионов I^{3+} (или I^{2+}) как таковых, но имеются разные соединения, по-видимому, содержащие I^{III} . Следует сразу отметить, что аналогичные соединения Cl или Br не известны, т. е. иод имеет наиболее ярко выраженный электроположительный характер. Дымящая азотная кислота в присутствии уксусного ангидрида окисляет иод с образованием $\text{I}(\text{OCOCH}_3)_3$. Аналогичные соединения были получены с монохлор-, дихлор- и трихлоруксусной кислотами. С метилсерной кислотой $\text{I}(\text{OCOCH}_3)_3$ образует $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3\text{I}$. При окислении концентрированным раствором HNO_3 иода в присутствии уксусного ангидрида и фосфорной кислоты получается IPO_4 . К сожалению, нет прямых доказательств структуры этих соединений, но электрохимические измерения позволяют предположить, что в них существует I^{3+} -ион, стабилизированный координацией. Если насыщенный раствор $\text{I}(\text{OCOCH}_3)_3$ в уксусном ангидриде подвергнуть электролизу, то количество иодида серебра, образующегося на *катоде* в виде посеребренной платиновой сетки, находится в хорошем соответствии с

количеством, рассчитанным по закону Фарадея для I^{3+}

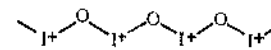


Эти соединения очень чувствительны к действию влаги и не устойчивы при температуре выше комнатной. При гидролизе I^{III} диспропорционирует:



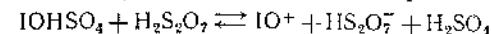
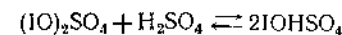
Следует отметить также, что I^{III} может быть ковалентно связанным в соединениях трифенилиода $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I}$, а также во многих солях диарилиодония, таких, как $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{X}^-$, где X может быть одним из обычных анионов [22]. Хорошо известны арильные соединения, такие, как $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$; их можно получить непосредственным взаимодействием. Молекулу этого соединения можно рассматривать как тригональную бипирамиду с аксиальными атомами хлора и экваториальной фенильной группой и неразделенными парами электронов. Эти соединения применимы для хлорирования олефинов [23].

г) *Кислородные соединения*. Так называемый иодилсульфат $(\text{IO})_2\text{SO}_4$ получается в виде твердого вещества желтого цвета при действии H_2SO_4 на I_2O_5 и I_2 . Было показано, что он не содержит IO^+ -ионов, а состоит из полимерных цепей $\text{I}-\text{O}-\text{I}$, поперечно связанных анионами. Подобным же образом при взаимодействии HIO_3 с H_2SO_4 образуется IO_2HSO_4 [24], существующий в виде мономера в разбавленных растворах, но полимеризующийся в концентрированных растворах. Твердое белое соединение $\text{I}_2\text{O}_5 \cdot \text{SO}_3$, вероятно, имеет структуру (22.VII)

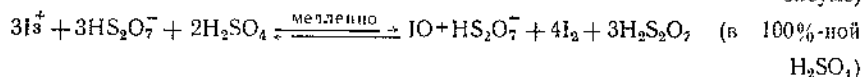
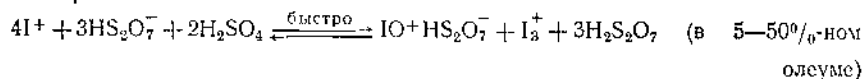


22 VII

$(\text{IO})_2\text{SO}_4$, неионный в 100%-ной H_2SO_4 , в 65%-ном олеуме образует парамагнитный ион и соль $\text{IO}^+\text{HS}_2\text{O}_7^-$ [196]:



Этот ион близок ионам I^+ или I_2^+ , поскольку существуют следующие равновесия:



Можно получить иодилфторосульфат, но его структура не определена [25].

МЕЖГАЛОГЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

22.16. Общий обзор

Галогены образуют между собой различные бинарные и тройные соединения. За исключением BrCl , ICl , ICl_3 , IBr , все остальные соединения являются фторидами галогенов (см. табл. 22.6), например ClF , BrF_3 , IF_5 и IF_7 . Тройные соединения известны только в виде полигалогенид-ионов. Важнейшие типы бинарных и тройных полигалогенидных солей приведены в табл. 22.7.

Таблица 22.6

Некоторые физические свойства фторидов галогенов

	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Удельная элек- тропроводность ^а при 25° $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	Диэлектрическая проницаемость жидкости при 25°	Константа Трутона
ClF	-154	-101	—	—	28,0
ClF_3	-76	12	$3,9 \cdot 10^{-1}$	4,304	23,1
ClF_5	> 196	—	—	—	—
BrF	-33	20	—	—	20,5
BrF_3	9	126	$8,0 \cdot 10^{-3}$	—	25,7
BrF_5	-60	41	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,76	23,2
IF_7 ^б	—	—	—	—	—
IF_5	10	101	$5,4 \cdot 10^{-6}$	36,14	26,3
IF_3	6,3—6,5	277 (возгон.)	—	—	—

^а Литературные данные могут быть весьма неточными вследствие гидролиза из-за возможного присутствия следов воды.

^б Данные относятся к желтому порошку, получаемому фторированием I_2 при -78° во фреоне и разлагающемуся на I_2 и IF_5 при температуре выше -35° .

Таблица 22.7

Важнейшие типы бинарных и тройных полигалогенидных солей
(M — большой однозарядный катион, например Cs^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ и т. д.)

Тип AX_n	Тип $\text{AX}_m\text{X}'_n$	Тип $\text{AX}_m\text{X}'_n\text{X}''_n$
MBI_3 MI_3 MI_5 MI_7 MI_9	MClF_2 , MClF_4 MIBr_2 , MBrF MCl_2 , MBrF_6 MBrCl_2 , MIF_4 MClBr_2 , MIF_6 MCl_4	MIBrF MIFCl_3 MClBr

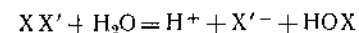
^а Только в виде соли NO_3^- (см. [30]).

Отметим, что все соединения галогенов между собой являются соединениями типа XX'_n , где n — нечетное число, а X' — всегда более легкий галоген. Так как n всегда нечетное число, то образующиеся соединения всегда диамагнитны с валентными электронами либо в виде обобщенных, либо в виде неподеленных пар. Это вполне естественно вследствие редкости и неустойчивости нечетных молекул вообще, и надо полагать, что новые межгалогенные соединения, если их удастся получить, будут также содержать в молекуле четное число атомов. Тройные межгалогенные соединения не известны, хотя и предпринимались попытки получить их. Это обусловлено, вероятно, тем, что любые тройные соединения легко вступают в реакции перераспределения и при этом образуются более устойчивые бинарные соединения и (или) галогены в свободном виде. Другие общие закономерности показали, что устойчивость соединений с высокими значениями n растет, если у X увеличивается, а у X' уменьшается порядковый номер.

Структуры разных межгалогенных соединений установлены с разной степенью надежности. Нет сомнений, что структуры бинарных соединений установлены правильно. Молекулы XX_n , например ClF_3 и BrF_3 , имеют Т-образную форму, ICl_3 также Т-образна, но димеризована. Молекула IF_5 построена в виде квадратной пирамиды с квадратом из IF_4 -группировок и пятым атомом фтора, расположенным на оси четвертого порядка. Структуры BrF_5 и ClF_5 установлены не точно, но весьма вероятно, что они аналогичны IF_5 . Показано, что IF_7 — пентагональная бипирамида, возможно несколько искаженная, если IF_7 находится в твердом состоянии. Эти структуры и причины их образования с точки зрения электронной конфигурации молекул уже были рассмотрены в гл. 15.

Физические свойства бинарных межгалогенных соединений занимают промежуточное положение между свойствами образующих их галогенов X_2 и X'_2 , при этом в отличие от образующих их галогенов в свободном виде они полярны. ClF — бесцветное вещество, BrF , BrCl , ICl и IBr — красные или коричнево-красные вещества.

Бинарные межгалогенные соединения крайне реакционно-способны. Они обладают окислительными свойствами и взаимодействуют с большинством элементов в свободном виде, образуя смеси галогенидов. Все они в большей или меньшей степени гидролизуются (некоторые, например BrF_3 , реагируют со взрывом); уравнение реакции в некоторых случаях можно записать следующим образом



Двухатомные соединения часто присоединяются по месту этиленовой двойной связи и реагируют с тяжелыми элементами группы щелочных и щелочноземельных металлов с образованием полигалогенидных солей.

Известны двухатомные соединения ClF , BrF , BrCl , IBr и ICl . Не известен в чистом виде IF , но в следовых количествах он был обнаружен спектроскопически. Он слишком неустойчив и диспропорционирует на IF_3 и I_2 . Степень устойчивости других двухатомных соединений по отношению к диспропорционированию изменяется в следующем порядке (числа в скобках означают константы диспропорционирования газообразных соединений в случае, если элементы взяты в стандартном состоянии при 25°): ClF ($2,9 \cdot 10^{-11}$) $>$ ICl ($1,8 \cdot 10^{-3}$) $>$ IBr ($4,9 \cdot 10^{-2}$) $>$ BrCl (0,34). BrF в этом ряду не указан, так как он неустойчив и для него характерно диспропорционирование на Br_2 и BrF_3 . Это обусловлено не столько слабыми связями BrF (50 ккал/моль), сколько большей устойчивостью продуктов диспропорционирования.

ClF можно получить непосредственным взаимодействием хлора и фтора в медном сосуде при 250° . Однако лучшим методом его получения является взаимодействие эквимольных количеств ClF_3 и Cl_2 , при этом ClF не содержит примесей ClF_3 . BrF можно также приготовить непосредственным взаимодействием Br_2 и F_2 , но он никогда не получается в чистом виде — так как легко диспропорционирует. ICl в виде коричнево-красных таблеток (β -форма) образуется при взаимодействии жидкого хлора со стехиометрическим количеством иода и при охлаждении образующегося жидкого продукта. Он легко переходит в α -форму, представляющую собой рубиново-красные иглы. BrCl никогда не был выделен в чистом виде, но есть доказательства его существования в равновесной смеси продуктов взаимодействия Br_2 и Cl_2 при различных условиях. IBr представляет собой твердое соединение, образующееся при непосредственном взаимодействии иода и брома. Это эндотермическое соединение, легко диссоциирующее в парообразном состоянии.

ICl_3 , подобно ICl , образуется при действии жидкого хлора на стехиометрическое количество иода или при недостатке иода, если избыток хлора удалить выпариванием. Это летучий оранжевый порошок, неустойчивый при температуре выше комнатной.

Остальные межгалогенные соединения являются фторидами галогенов.

22.17. Фториды галогенов

Фториды галогенов и некоторые их важнейшие свойства приведены в табл. 22.6.

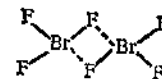
Способы получения ClF и BrF уже были упомянуты. ClF_3 можно получить непосредственным взаимодействием элементов в свободном виде, что и используют в промышленности. ClF_3 готовят взаимодействием ClF_3 с F_2 (мольное отношение 1 : 14) при давлении 250 ат

и температуре 350° , но он все же содержит примесь ClI . ClF_3 — белое твердое вещество при температуре -196° . ИК-спектры показывают, что он имеет структуру квадратной пирамиды [26]. Удобный лабораторный способ получения BrF_3 — непосредственное взаимодействие элементов в свободном виде при 200° или выше, либо взаимодействие ClF_3 с Br_2 при 10° . IF_3 получают взаимодействием избытка иода с фтором при комнатной или слегка повышенной температуре, тогда как при избытке фтора и температуре $250-270^\circ$ образуется IF_7 .

Лучшим способом получения чистого IF_7 является фторирование PdI_2 , так как I_2 трудно высчитать и продукт, полученный фторированием иода, обычно загрязнен IOF_3 . Последний оксоидпентафторид образуется при действии IF_7 на SiO_2 при 100° (ср. $\text{XeF}_6 - \text{SiO}_2 \rightarrow \text{XeOF}_4$) и представляет собой бесцветную жидкость (г. т. $\sim -10^\circ$). Из других оксофторидов известны только октаэдрические соединения Os и Re (см. разд. 30 Г и Д).

Можно отметить две принципиальные особенности химии фторидов галогенов Во-первых, все они сильные фторирующие агенты. Хотя в большинстве случаев имеется только качественная оценка скоростей и продуктов реакций, но все они достаточно реакционноспособны, причем порядок изменения активности следующий: $\text{ClF}_3 > \text{BrF}_3 > \text{IF}_7$; $\text{ClF} > \text{BrF} > \text{IF} > \text{BrI}$.

Вторая особенность, постепенно и усилившаяся в последние годы, заключается в способности различных фторидов галогенов служить растворителями. Данные табл. 22.6 свидетельствуют о немалой возможности в этом отношении. Рассмотрим в первую очередь значение констант Трутона*. За исключением IF_7 (для которого значение константы не известно) и BrF , величины констант указывают на различную, но вполне ощутимую степень ассоциации жидкостей. Полагают, что связь осуществляется через фторидные мостики, так, BrF_3 может иметь структуру, приведенную ниже (22.VIII), которая сравнима со структурой димера ICl_3 .

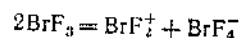


22.VIII

* Константа Трутона является отношением теплоты парообразования (кал/моль) к точке кипения, выраженной в $^\circ\text{K}$. Эта константа есть энтропия парообразования в точке кипения, она является мерой ассоциации жидкости по сравнению с газовой фазой. Для «нормальных» жидкостей, например тех, которые в заметной степени не ассоциированы ни в одной фазе, значение константы колеблется в пределах 17—21. Более высокие значения указывают на ассоциацию в жидкой фазе. Так, значение константы для метана 17,5, тогда как для NH_3 и H_2O 23,3 и 28,3 соответственно.

Можно заметить, что, кроме ассоциации, характерной для всех соединений, значения удельной электропроводности для BrF_3 и IF_5 указывают на заметную самоионизацию; более того, диэлектрическая проницаемость IF_5 чрезвычайно высока, что позволяет использовать IF_5 в качестве хорошего ионизирующего растворителя. К сожалению, BrF_3 настолько реакционноспособен, что невозможно измерить его диэлектрическую проницаемость, которая, вероятно, имеет высокое значение. Таким образом, оба эти соединения могут служить в качестве растворителей. Эти предположения подтвердились, в частности, для BrF_3 , который интенсивно изучали, и теперь его можно обсуждать несколько подробнее.

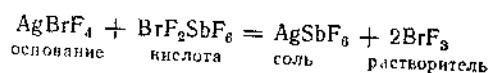
Данные кондуктометрических измерений для BrF_3 подтвердили наличие заметной самоионизации, как и можно было ожидать вследствие реакции



В этой системе BrF_2^+ — кислота, BrF_4^- — основание (ср. H_3O^+ , OH^- и NH_4^+ , NH_2^- в системах H_2O и NH_3). Следующие три примера приведены для доказательства того, что написанная выше реакция действительно является реакцией диссоциации.

1. Соединения, которые можно рассматривать как кислоты и основания, были выделены, и они образовывали высокочувствительные растворы в BrF_3 . Типичными соединениями являются $\text{BrF}_2^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{BrF}_2^+\text{AuF}_4^-$. Возможно, что в кристаллах эти соединения неионные, вследствие образования фторидных связей, но они ионизируются при растворении в BrF_3 . Среди оснований, которые можно выделить, следует назвать KBrF_4 (рентгенографически установлено присутствие дискретных плоских ионов BrF_4^-), AgBrF_4 и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

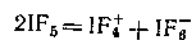
2. Между выделенными солями возможна реакция нейтрализации. Так,



3. Было показано также, что кислоту можно оттитровать основанием и, наоборот; если эти титрования проводили кондуктометрически, то резкая конечная точка (минимум электропроводности) наблюдалась при соотношении реагирующих веществ 1:1.

При взаимодействии $\text{BrF}_3(\text{г})$ с $\text{ClF}_3(\text{л})$ образуется бесцветное твердое соединение BrClF_6 , которое на основании данных электропроводности предположительно можно считать ионным [27] $\text{ClF}_2^+\text{BrF}_4^-$. Аналогично [28] при растворении AsF_5 и SbF_5 в ClF_3 можно получить ионные соединения $\text{ClF}_2^+\text{AsF}_6^-$ и $\text{ClF}_2^+\text{SbF}_6^-$.

Хотя химически очевидная диссоциация IF_5 по уравнению



менее возможна, чем для BrF_3 , но, вероятно, эта реакция ионизации действительно протекает и имеет важное значение. Так, кислоты $\text{IF}_4^+\text{SbF}_6^-$ и основание K^+IF_6^- можно выделить, а взаимодействием их между собой в IF_5 после удаления растворителя можно получить соль KSbF_6 .

22.18. Полигалогенидные анионы

Основные типы таких ионов приведены в табл. 22.7. Некоторые из них, такие, как I_3^- , устойчивы в растворах, но большинство, особенно большие анионы, существуют только в твердых соединениях с большим катионом. Простой способ получения галогенидных солей — кристаллизация их в присутствии избытка галогена. Спектральные данные для растворов в CCl_4 при 25° только для трииодида показали установление равновесия



При взаимодействии IF_5 с иодидами щелочных металлов, а также F_2 с хлоридами щелочных металлов получаются белые порошки, например KIF_4 и CsClF_4 , тогда как фториды K, Rb, и Cs реагируют

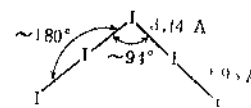


Рис. 22.2. Структура пентаиодида иона I_5^- в $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{I}_5$.

с ClF_3 или BrF_5 с образованием ионов ClF_4^- и BrF_4^- , соответствующие соли являются сильными окислителями и взрываются при растворении в органических растворителях [29].

Насколько известно, все ионы с тремя атомами являются линейными, причем в середине расположен самый тяжелый атом. В случае ClBrF_2^- , однако, не известно, какая имеется структура: $\text{Br}-\text{Cl}-\text{Br}$ или $\text{Br}-\text{Br}-\text{Cl}$. Структура весьма неустойчивого и сильного окислителя $\text{NO}^+\text{ClF}_2^-$ не определена, но, вероятно, она также линейна [30]. Ион ICl_4^- представляет собой плоский квадрат. Структура IF_6^- неизвестна. Как упоминалось в гл. 15, знание этой структуры (а также изoeлектронной ей XeF_6) было бы важным для оценки и усовершенствования теоретических положений о типах связи в таких соединениях. Ионы I_3^- , I_7^- и I_9^- — весьма подвижные агрегаты. В соли с тетраметиламмонием I_5^- имеет структуру, приведенную на рис. 22.2. Короткое расстояние $\text{I}-\text{I}$ больше, чем в молекуле I_2 (2,67 Å), но длинное расстояние $\text{I}-\text{I}$ свидетельствует об очень слабой связи, и потому ион можно считать состоящим из двух молекул I_2 , довольно слабо координированных с I^- .

Литература

- Anders E., Ann. Rev. Nuclear Sci., 9, 203 (1959).
Хороший обзор ядерных и химических свойств элемента астата.
- Das T. P., Hahn E. L., Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, 1958.
Подробное обсуждение теории и экспериментальных данных многих соединений галогенов.
- Dehnick K., Angew. Chem. (Internat.), 4, 22 (1965).
Синтетические методы получения оксогоалогенидов.
- Hude E. K., J. Chem. Educ., 36, 15 (1959).
Обзор, посвященный астату.
- Jolles Z. E., ed., Bromine and its Compounds, Benn, London, 1965.
Справочник.
- Mellor J. W., Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry, Suppl. II, Pt. I, Longmans, Green, New York — London, 1956.
Содержит описание всех элементов VII группы.
- Новиков С. С., Севастьянова В. В., Файнзильберг А. А., Усп. химии, 39, вып. 12, 1417—1436, 1962.
Органические соединения галогенов с положительной степенью окисления
- Schmeisser M., Brandle K., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 5, 41 (1963).
Окислы и оксофториды галогенов. Исчерпывающий обзор.
- Schumaker J. C., ed., Perchlorates (A. C. S., Monograph, № 146), Reinhold, New York, 1960.
Обширный обзор, посвященный хлорной кислоте и перхлоратам.
- Scopce J. S., ed., Chlorine: its manufacture, properties, and uses (A. C. S. Monograph, № 154), Reinhold, New York, 1962.
- Sharpe A. G., Quart. Rev., 4, 115 (1950).
Межгалогенные соединения и полигалогениды.
- Wiebenga E. H., Havinga E. E., Boswijk K. H., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 133 (1961).
Обзор структур, свойств и типов связей межгалогенных соединений и полигалогенидов.
- Зиновьев А. А., Усп. химии, 39, вып. 5, 1963.
Хлорная кислота и Cl_2O_7 .
- 1a. Glemser O., неопубликованная работа.
 16. Greenwood N. N., Little R., Sprague M. J., J. Chem. Soc., 1964, 1292.
 2. Andrews L. J., Keefer R. M., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 91 (1961).
Обширный обзор галогенидных комплексов.
 3. Mulliken R. S., Person W. B., Ann. Rev. Phys. Chem., 13, 107 (1962); Murrell J. N., Quart. Rev., 15, 191 (1961); Mason S. F., Quart. Rev., 15, 353 (1961).
Обзор литературы по соединениям с переносом заряда. Спектроскопическое изучение I_2 -антрацена. Peters J., Person W. B., J. Am. Chem. Soc., 86, 10, (1964).
 4. Hassel O., Rømming Chr., Quart. Rev., 16, 1 (1962).
Краткий обзор по кристаллическим комплексам.
 5. Lewis C., Skoog D. A., J. Am. Chem. Soc., 84, 1101 (1962).
 6. Savoie R., Giquère P. A., Can. J. Chem., 40, 990 (1962).
 7. Dasent W. E., Waddington T. C., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 132 (1963).

8. Mishra H. C., Symons M. C. R., J. Chem. Soc., 1962, 1194.
9. Harvey J. F., Redfern J. P., Salmon J. E., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1326 (1964).
10. Clark H. C., O'Brien R. J., Inorg. Chem., 2, 740 (1963); Cotton F. A., Weaver D. L., J. Am. Chem. Soc., 87, 4189 (1965).
11. Urch D. S., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 771 (1963).
- 12a. Buist G. J., Lewis J. D., Chem., Comm., 1965, 66.
- 12b. Kustin K., Liberman E. C., J. Phys. Chem., 68, 3869 (1964).
13. Sieberl H., Wedemeyer H., Angew. Chem. (Internat.), 4, 523 (1965); Ferrari A., Braibanti A., Tiripicchio A., Acta Cryst., 19, 629 (1965).
14. Об ионном характере см.: Pearson R. G., Gray H. B., Inorg. Chem., 3, 358 (1963).
15. McDaniel D. H., Vallee R. E., Inorg. Chem., 3, 996 (1963).
16. Chang S. S., Westrum E. F., Jr., J. Chem. Phys., 36, 2571 (1962); Harmon K. M., et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 1700 (1965).
17. Blake A. B., Cotton F. A., Inorg. Chem., 3, 907 (1963).
Энергии решеток некоторых соединений, содержащих хлоро-комплексы.
- 18a. Ahlrand S., Chatt J., Davies N. R., Quart. Rev., 12, 256 (1958).
- 18b. Poë A. J., Vaidya M. S., J. Chem. Soc., 1961, 1023.
- 19a. Arotsky J., Symons M. C. R., Quart. Rev., 16, 283 (1962). Обзор.
- 19b. Arotsky J., Mishra H. C., Symons M. C. R., J. Chem. Soc., 1962, 2582; Garrett R. A., Gillespie R. J., Senior J. B., Inorg. Chem., 4, 563 (1965).
- 20a. Aubke F., Cady G. H., Inorg. Chem., 4, 269 (1965).
- 20b. Aynsley E. E., Greenwood N. N., Wharmby D. H. W., J. Chem. Soc., 1963, 5369.
21. Aifcock N. W., Waddington T. C., J. Chem. Soc., 1962, 2510.
22. Beringer F. M., Falk R. A., J. Chem. Soc., 1964, 4442.
23. Cotter J. L., Andrews L. J., Keefer R. M., J. Am. Chem. Soc., 84, 793 (1962).
24. Gillespie R. J., Senior J. B., Inorg. Chem., 3, 441, 972 (1964).
25. Aubke F., Cady G. M., Kennard C. H. L., Inorg. Chem., 3, 1799 (1964).
26. Smith D. F., Science, 141, 1039 (1963).
27. Selig H., Shamir J., Inorg. Chem., 3, 294 (1964).
28. Séel F., Delmer O., Z. anorg. Chem., 70, 163 (1958).
29. Whitney E. D., et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 2583 (1964).
30. Christie K. O., Guertin J. P., Inorg. Chem., 4, 905 (1965).

ЭЛЕМЕНТЫ

23.1. Общая характеристика группы

Атомы инертных газов, иногда называемых редкими или благородными, имеют на валентных уровнях по 8 электронов, за исключением гелия, у которого всего 2 электрона. Эти заполненные уровни очень устойчивы, о чем свидетельствуют высокие значения потенциалов ионизации, особенно для легких элементов группы (табл. 23.1). Все элементы этой группы в свободном виде — низкокипящие вещества, физические свойства которых весьма закономерно изменяются с увеличением заряда ядра атома. Из всех известных веществ гелий имеет самую низкую точку кипения. Вследствие монотонного увеличения теплоты парообразования точки кипения инертных газов закономерно возрастают с увеличением порядкового номера.

Таблица 23.1

Некоторые свойства инертных газов

Внешняя электронная конфигурация	Порядковый номер	Первый потенциал ионизации, эВ	T кип., °K	ΔH парообразования, ккал/моль	Содержание в атмосфере, об. %	Энергия промоторования $ns^2np^6 \rightarrow ns^2np^5(n+1)s$, эВ
He $1s^2$	2	24,58	4,18	0,022	$5,24 \cdot 10^{-4}$	—
Ne $2s^22p^6$	10	21,56	27,13	0,44	$1,82 \cdot 10^{-3}$	16,6
Ar $3s^23p^6$	18	15,76	87,29	1,50	0,934	11,5
Kr $4s^24p^6$	36	14,00	120,26	2,31	$1,14 \cdot 10^{-3}$	9,9
Xe $5s^25p^6$	54	12,13	166,06	3,27	$8,7 \cdot 10^{-6}$	8,3
Rn $6s^26p^6$	86	10,75	208,16	4,3		6,8

Теплота парообразования характеризует работу, которую необходимо затратить для преодоления межатомных сил притяжения. Поскольку между атомами инертных газов не могут возникнуть обыч-

ные связи, осуществляемые парой электронов, эти силы могут быть только слабыми вандерваальсовыми или лондоновыми силами; они пропорциональны поляризуемости и обратно пропорциональны значению потенциалов ионизации атомов. Таким образом, они возрастают с увеличением размера атома и диффузности электронного облака.

Способность инертных газов вступать в химическое взаимодействие с атомами других элементов очень ограничена; насколько известно, только Kr, Xe и Rn образуют соединения. Можно ожидать, что способность инертных газов вступать в химическое взаимодействие усиливается с уменьшением потенциалов ионизации и уменьшением энергии, необходимой для превращения атомов инертных газов в состояние, характеризующееся наличием неспаренных электронов. Из табл. 23.1 видно, что это должно наблюдаться при переходе от верхних членов группы к нижним. Насколько известно в настоящее время, химическая активность проявляется только Kr, Xe и Rn. Химическая активность Xe заметно выше, чем Kr, для Rn она, вероятно, еще выше, но это трудно установить, так как радиоактивность ставит серьезные ограничения для ее экспериментального изучения.

23.2. Распространение, выделение и применение

В малых количествах (см. табл. 23.1) инертные газы встречаются в атмосфере. Гелий содержится (до ~7%) в некоторых природных газах США. Такой гелий, несомненно, образуется при распаде радиоактивных элементов в рудах; некоторые минералы содержат окклюдированный гелий; его можно выделить нагреванием. Все изотопы радона радиоактивны и иногда имеют очень специфические названия (например, актинон, торон), происходящие от названий радиоактивных рядов, членами которых они являются. Наиболее долгоживущий изотоп (^{222}Rn , 3,825 дня; α) образуется при распаде радия, и обычно его получают пропусканием какого-либо газа сквозь раствор хлорида радия. Ne, Ar, Kr и Xe получают фракционной перегонкой жидкого воздуха.

Инертные газы в основном применяют при сварке (аргон обеспечивает инертную атмосферу), для заполнения электрических светильников, в радиотрубках и счетчиках Гейгера (аргон), в разрядных трубках (неон); радон используют в радиотерапии в качестве источника α -частиц при облучении злокачественных опухолей.

Некоторые инертные газы образуются при радиоактивном распаде в минералах, и по их содержанию можно определить возраст породы. Так, при распаде атома ^{238}U в конечном счете возникают восемь α -частиц, которые легко приобретают электроны и обра-

зуют атомы He. Если порода достаточно непроницаема, то образовавшийся He захватывается ею. Измерив количество He и количество оставшегося ^{238}U , можно вычислить возраст породы, так как $1/8$ часть числа атомов гелия представляет собой число распавшихся атомов ^{238}U . При этом должна быть внесена поправка на содержание тория, который в следовых количествах сопутствует урану и также подвергается α -распаду. Аргон образуется в калийсодержащих минералах при E-захвате изотопа ^{40}K . В данном случае осложнения возникают вследствие того, что ^{40}K образует также ^{40}Ca при β^- -распаде и точность определения возраста породы зависит, таким образом, от достоверности знаний об отношении чисел β^- -распадов и E-захватов, испытываемых изотопом ^{40}K . Образование Ar, Kr и Xe клатратных соединений было уже обсуждено в гл. 6.

23.3. Особые свойства гелия

Встречающийся в природе гелий состоит в основном из ^4He , хотя и содержит $\sim 10^{-7}$ ат. % ^3He . В больших количествах ^3He можно получить при помощи ядерных реакций и при β^- -распаде трития.

Жидкий ^3He является нормальной жидкостью, но ^4He проявляет особые свойства, не присущие ни одному из известных веществ. Жидкость, образующаяся при 4,18°K (He I), имеет свойства нормальной жидкости. При дальнейшем охлаждении до 2,178°K и давления 1 атм образуется так называемый He II. Температуру этого превращения называют λ -точкой, она незначительно изменяется с изменением давления. Переход He I в He II сопровождается исчезновением некоторых физических свойств. He II обладает настолько небольшой вязкостью, что ее можно измерить только самыми чувствительными методами. Кроме того, He II имеет огромную теплопроводность. Он образует исключительно тонкие пленки, толщиной всего в несколько сот атомов, скользящие как бы без трения. Некоторые исследователи рассматривают He II как четвертое состояние вещества. В настоящее время не представляется возможным дать полного теоретического объяснения этих свойств гелия.

ХИМИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Открытие способности инертных газов вступать в подлинные химические взаимодействия сделано совсем недавно; в настоящее время разработана химия в основном только ксенона, и в некоторой степени криптона и радона.

После наблюдений о том, что O_2 реагирует с PtF_6 с образованием соединения $[\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$ (см. стр. 208), в 1962 г. Бартлетт высказал

мысль, что поскольку потенциал ионизации ксенона почти равен потенциалу ионизации молекулы кислорода, то ксенон должен вступать в аналогичную реакцию. Свое предположение Бартлетт подтвердил затем получением красного кристаллического вещества при непосредственном взаимодействии Xe и PtF_6 , которое вначале считали XePtF_6 . Открытие Бартлетта привело к чрезвычайно быстрому и бурному развитию химии ксенона.

Последующими работами было показано, что стехиометрические соотношения в гексафтороплатинате(V) сложны и что могут образовываться соединения типа $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$, где $1 \ll x \ll 2$; истинная природа этих соединений в достаточной мере не ясна. Изучение других гексафторидов показало, что те из них, которые являются термодинамически неустойчивыми (PtF_6 , RuF_6 , RhF_6 , PuF_6), реагируют с ксеноном при комнатной температуре, в то время как устойчивые гексафториды (например, UF_6 , NpF_6 , IrF_6) не способны реагировать при обычных условиях.

23.4. Химия ксенона

Ксенон непосредственно реагирует только с одним элементом в свободном виде — фтором; в настоящее время известны соединения ксенона в состоянии окисления от II до VIII; некоторые из этих соединений весьма устойчивы, и их можно получить в больших количествах. Наиболее важные соединения ксенона и некоторые их свойства приведены в табл. 23.2

Таблица 23.2

Важнейшие соединения ксенона³

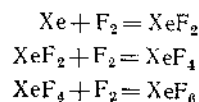
Состояние окисления	Соединение	Физическое состояние	T, °C	Структура	Примечания
II	XeF_2	Бесцветные кристаллы	140	Линейная	Гидролизуется до $\text{Xe} + \text{O}_2$; энергично растворяется в жидком HF
	$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$	Твердое желтое вещество	63		
IV	XeF_4	Бесцветные кристаллы	114	Плоская	Устойчив, $\Delta H_f^{298^\circ} = -68$ ккал/моль Малоустойчив
	XeOF_2	Бесцветные кристаллы	90		

Продолжение

Состояние окисления	Соединение	Физическое состояние	Т. пл., °C	Структура	Примечания
VI	XeF ₆	Бесцветные кристаллы	47,7	Искаженная октаэдрическая	Устойчив, $\Delta H_f^{298^\circ} = -96$ ккал/моль
	CsXeF ₇	Бесцветное твердое вещество			Разлагается при температуре выше 50°
	Cs ₂ XeF ₈	Твердое желтое вещество			Устойчив до 400°
	XeOF ₄	Бесцветная жидкость	-28	Квадратная пирамида	Устойчивое соединение
	XeO ₃	Бесцветные кристаллы		Тригональная пирамида	Взрывается, $\Delta H_f^{298^\circ} = +96$ ккал/моль. Гигроскопичен; устойчив в растворе
VIII	XeO ₄	Бесцветный газ		Тетраэдрическая	Взрывается
	XeO ₄ ²⁻	Бесцветная соль		Октаэдрическая	Анионы HXeO ₄ ³⁻ , H ₂ XeO ₄ ²⁻ , H ₃ XeO ₄ ⁻ также известны

^a Другие соединения, такие, как XeO₂F₂, обнаружены масс-спектрометрически или по эмиссионным спектрам, например XeO₂; в то же время XeF, XeF₃, XeF₅, XeOF₃ и т. д. определенно не установлены или неустойчивы.

Фториды. Хорошо изучены фториды XeF₂, XeF₄ и XeF₆. Константы равновесия реакций



в настоящее время известны для интервала температур 300—775°, так что принципиально возможно получение бинарных фторидов достаточной степени чистоты при правильном выборе условий реакции. Практически, однако, применяют следующие оптимальные препаративные методы, позволяющие избежать использования констант равновесия.

Чтобы получить XeF₂ при непосредственном взаимодействии элементов в свободном виде, его необходимо удалить из зоны реакции,

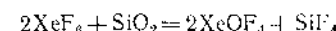
прежде чем он прореагирует дальше с образованием XeF₄. Обычно смесь Xe и F₂ циркулирует по спирали, содержащей секцию никелевых трубок, нагретых до 400°, и U-образные трубки, выдерживаемые при -50°, в которых конденсируется XeF₂. Превращение происходит полностью в течение 8 час. XeF₂ можно также почти количественно получить взаимодействием III Xe и избытка O₂F₂ при -118°.

XeF₄ наиболее легко получаемое соединение ксенона. Фактически количественное превращение Xe в XeF₄ достигается при нагревании до 400° смеси Xe и F₂ (1 : 5) при давлении 6 атм в течение нескольких часов.

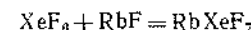
Для получения XeF₆ требуются более жесткие условия. Обычно XeF₆ с выходом более 95% получают нагреванием смеси F₂ и Xe (более чем двадцатикратный избыток F₂) до 200—250° при давлении 50 атм. При 700° и давлении выше 200 атм достигается практически количественное превращение с образованием XeF₆.

XeF₂ и XeF₄ при 300° имеют давление пара в несколько миллиметров ртутного столба, и поэтому их хранят в вакууме. Оба соединения устойчивы в чистом и сухом состоянии; их необходимо хранить в никелевых или тщательно высушенных стеклянных сосудах.

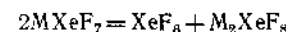
XeF₆ до 43° представляет собой бесцветное твердое вещество; при этой температуре XeF₆ начинает желтеть и при 47,7° плавится с образованием желтой жидкости. Пар XeF₆ также желтый. Он устойчив при комнатной температуре, и его можно хранить длительное время в никелевых контейнерах. С кварцем, однако, он быстро реагирует с образованием XeOF₄.



Структура XeF₆ не октаэдрическая, и ее можно считать структурой со свободной парой электронов, что подтверждается образованием продуктов присоединения с кислотами Льюиса (см. далее), а также образованием электропроводящих растворов в жидкой HF; природа образующихся частиц еще не установлена. XeF₆ является акцептором по отношению к F⁻-ионам, он реагирует с фторидами щелочных металлов (кроме LiF) [2] с образованием гексафтороксенатов (VI) или в случае NaF и KF, вероятно, октафтороксенатов(VI):



Соли Rb и Cs хорошо охарактеризованы; при температуре соответственно 20 и 50° они разлагаются

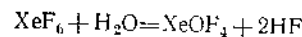


Образование из XeF₆ солей с анионами XeF₇⁻ и XeF₈²⁻ напоминает поведение UF₆. Октафтороксенаты Rb и Cs являются наиболее устой-

чивыми из полученных в настоящее время соединений, они разлагаются только при температуре выше 400°; на воздухе они гидролизуются с образованием ксенонсодержащих продуктов. XeF_6 образует продукт присоединения с NaF , разрушающийся при температуре ниже 100°, что можно использовать для очистки XeF_6 .

Можно получить [3] такие продукты присоединения, как $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{SbF}_5$ (т. пл. 108°) или $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$, но природа их недостаточно ясна. В кристаллах молекулярного соединения $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$ обнаружены отдельные молекулы компонентов. Небольшие расстояния между молекулами обусловлены, вероятно, электростатическим притяжением [4].

Лучшим способом получения единственного хорошо охарактеризованного кислородсодержащего фторида ксенона XeOF_4 является частичный гидролиз XeF_6

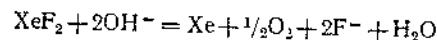


но, как было замечено выше, его также можно получить взаимодействием XeF_6 с кварцем. XeOF_4 несколько более летуч, чем XeF_6 , и как будто устойчив при комнатной температуре. Его можно хранить длительное время в никелевых контейнерах, но с кварцем и полиэтиленом, по-видимому, он медленно реагирует. Конечным продуктом взаимодействия XeOF_4 с водой является XeO_3 . В качестве промежуточного соединения может образоваться XeO_2F_2 , но это недостаточно точно установлено.

Строение молекул XeF_2 , XeF_4 и XeOF_4 аналогично строению их соответствующих изоэлектронных аналогов. Эти структуры, а также вопросы, связанные с типом связи и валентности, уже обсуждены в гл. 15.

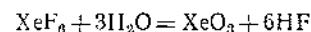
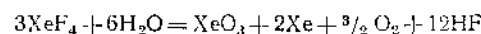
Соединения ксенона с хлором неизвестны, но спектры Мессбауэра позволяют предположить существование следовых количеств XeCl_4 в решетке соли ICl_4^- , если радиоактивный ^{129}I подвергается β^- -распаду с образованием возбужденного ^{129}Xe , γ -излучение которого можно изучить [5].

Химия водных растворов; кислородные соединения. Химия водных растворов фторидов ксенона частично изучена. Несмотря на то что в щелочных растворах XeF_2 быстро гидролизуется

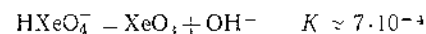


в кислых растворах он растворяется (25 г/л при 0°) с образованием бесцветных растворов с едким запахом; эти растворы являются сильными окислителями. Гидролиз протекает очень медленно: в разбавленной HF период полупревращения равен 7 час при 0°.

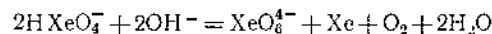
Как XeF_4 , так и XeF_6 гидролизуются с образованием Xe^{VI} , существующего, очевидно, в виде недиссоциированной XeO_3 .



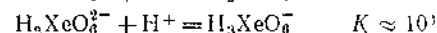
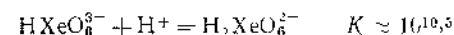
Можно получить устойчивые водные растворы без цвета и запаха, содержащие до 11М Xe^{VI} . Они не электропроводны. При выпаривании образуется твердая взрывчатая XeO_3 . Паличие молекул XeO_3 в растворах подтверждается отсутствием электропроводности растворов, а также спектрами комбинационного рассеяния. В растворах сильных оснований, однако, преобладающими частицами, содержащими Xe^{VI} , являются, вероятно, анионы HXeO_4^- или гидратированные их формы



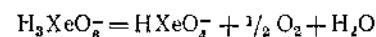
HXeO_4^- медленно диспропорционирует с образованием Xe^{VIII} и Xe в свободном виде



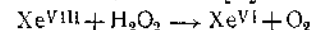
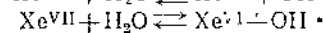
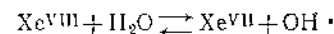
В водных растворах соединения Xe^{VIII} можно получить не только по приведенной выше реакции, но также при пропускании озона в разбавленный щелочной раствор Xe^{VI} . Растворы перксенатов — сильные и кинетически быстрые окислители. Их природа определяется, очевидно, следующими равновесиями:



H_3XeO_6^- затем разлагается с выделением кислорода



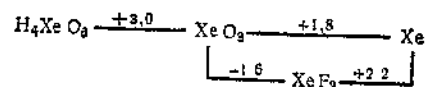
Недавно было показано [6], что окисление воды растворами перксенатов протекает через образование ОН-радикалов в соответствии со следующей схемой:



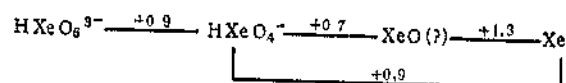
Устойчивые нерастворимые соли перксенатов, например $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, можно осадить из растворов Xe^{VIII} . Рентгеноструктурное изучение [7] первых двух солей показало наличие в них октаэдров XeO_6 .

Окислительно-восстановительную способность Хе и его соединений можно проиллюстрировать следующей диаграммой стандартных потенциалов.

Кислый раствор:



Щелочной раствор:



XeO_4 — неустойчивое соединение, образующееся при взаимодействии перхсената натрия с серной кислотой. В твердом виде XeO_4 взрывается даже при такой низкой температуре, как -40° . ИК-спектры подтвердили, что молекулы XeO_4 тетраэдрические.

23.5. Химия других инертных газов

Гелий, неон и аргон, насколько известно, не вступают в химическое взаимодействие даже с фтором, и маловероятно, что они вообще способны реагировать. Криптон, однако, реагирует с фтором при УФ-облучении смеси газов при низком давлении или при пропускании электрического разряда [8]. Ранние сообщения о том, что образуется KrF_4 , вероятно, не достоверны; единственным продуктом этой реакции является KrF_2 . Это белое кристаллическое вещество, сублимирующееся при температуре ниже 0° ; его можно хранить в сухих контейнерах из стекла пирекс или полихлорфторэтилена. Это очень сильный фторирующий агент, самопроизвольно разрушающийся при комнатной температуре. В результате гидролиза при температурах от -30 до -60° образуется «криптоновая кислота», о которой в действительности пока ничего не известно. Можно также получить $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ — соединение более устойчивое и менее летучее, чем KrF_2 .

Методом меченых атомов установлено существование фторида радона [9], но его структура не определена. Энергия, выделяющаяся при радиоактивном распаде радона, не позволяет оценить присущие радону устойчивость и реакционную способность его соединений.

Литература

- Chernick C. L., Record of Chem. Phys. Prog., **24**, 139 (1963).
Историческая справка по химии инертных газов.
Cook G. A., ed., Argon, Helium and the Rare Gases, 2 vols., John Wiley (Interscience), New York, 1961.
Исчерпывающий обзор, за исключением химического поведения.
Coulson C. A., J. Chem. Soc., **1964**, 1442.
Детальная трактовка природы связи во фторидах ксенона и подобных им молекулах.
Dugdale J. S., Trans. Roy. Soc. Canada, **2**, 267 (1964).
Обзор литературы по твердому гелию.
Hollaway J. H., Prog. Inorg. Chem., **6**, 241 (1964).
Общие сведения по химии инертных газов.
Human H. H., ed., Noble Gas Compounds, University of Chicago Press, 1963.
Сборник докладов на симпозиуме.
Keesom W. H., Helium, Elsevier, New York, 1942.
Malm J. G., Selig H., Joiner J., Rice S. A., Chem. Rev., **65**, 199 (1965).
Исчерпывающий обзор химии ксенона и теоретическое обоснование электронных структур соединений ксенона.
Moody G. J., Thomas J. D. R., Noble Gases and Their Compounds, Pergamon Press, London, 1964.
Краткое, хорошо написанное введение.
1. Morrow S. I., Young A. R. H., Inorg. Chem., **3**, 759 (1964).
2. Peacock R. D., Selig H., Sheft L., Proc. Chem. Soc., **1964**, 285.
Sheft L., Spittler T. M., Martin I. H., Science, **145**, 701 (1964).
3. Gard G. L., Cady G. H., Inorg. Chem., **3**, 1745 (1964).
4. Burns J. H., Ellison R. D., Levy H. A., Adv. Cryst., **18**, 11 (1965).
5. Perlow G. J., Perlow M. R., J. Chem. Phys., **41**, 1157 (1964).
6. Appelman E. H., Anbar M., Inorg. Chem., **4**, 1066 (1965).
7. Ibers J. A., Hamilton W. C., Mackenzie D. R., Inorg. Chem., **3**, 1412 (1964); Zalkin A., Forrester J. D., Templeton D. H., Inorg. Chem., **3**, 1417 (1964); Zalkin A., Forrester J. D., Templeton D. H., Williamson S. M., Koch C. W., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3569 (1964).
8. Schreiner F., Malm J. G., Hindman J. C., J. Am. Chem. Soc., **87**, 25 (1965).
9. Fields P. R., Stein L., Zirin M. H., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4164 (1962).

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

24.1. Электрохимические структуры

Эти три элемента следуют за медью, серебром и золотом и их атомы имеют по два электрона вне заполненного *d*-слоя. Их конфигурации, потенциалы ионизации и некоторые другие свойства приведены в табл. 24.1.

Таблица 24.1

Некоторые свойства элементов группы IIb

	Цинк	Кадмий	Ртуть
Внешняя электронная конфигурация	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Потенциал ионизации, эв:			
первый	9,39	8,99	10,43
второй	17,89	16,84	18,65
третий	40,0	38,0	34,3
Т. пл., °C	419	321	-38,87
Т. кип., °C	907	767	357
Теплота парообразования, ккал/моль	31,2	26,8	14,7
E° для $M^{2+} + 2e \rightleftharpoons M$, в	-0,762	-0,402	0,854
Радиусы двухзарядных ионов, Å	0,69	0,92	0,93

В то время как у Cu, Ag и Au заполненный *d*-слой может терять один или два *d*-электрона, что приводит к образованию ионов или комплексов, содержащих указанные элементы в двух- или трехвалентном состоянии, это оказывается практически невозможным для элементов II группы; они не окисляются до более высокого состояния, чем двухвалентное. Это обуславливается чрезвычайно высокими значениями третьих потенциалов ионизации для Zn, Cd и Hg и тем, что величины энергии сольватации или образования решетчатых недостаточны для стабилизации состояния окисления III.

Главное отличие от групповой валентности проявляется в весьма особом случае для Hg^I , когда образуется Hg_2^{2+} -ион. Имеются

неподтвержденные сообщения [1] о существовании Zn^I ; Cd^I в виде Cd_2^{2+} был получен в расплаве, но, однако, нет доказательств существования Zn^I или Cd^I в водных растворах. Не существуют, конечно, парамагнитные ионы с электроном на *s*-орбитали для любых элементов первого, второго или третьего больших периодов, и их появление можно ожидать только либо вследствие диспропорционирования, например $Ga^{II} \rightarrow Ga^I + Ga^{III}$ (стр. 300), либо вследствие образования связи металл — металл, например для Ga_2S_2 , Cd_2^{2+} и Hg_2^{2+} .

Таким образом, поскольку эти элементы фактически не проявляют переменной валентности и не образуют соединений, в которых *d*-слой был бы незаполненным, их рассматривают как непереходные элементы. В то же время Cu, Ag и Au по той же причине считают переходными элементами. От переходных элементов цинк, кадмий и ртуть отличаются и в других отношениях. Так, несмотря на то что они являются металлами, все они мягкие и низкоплавкие, а Zn и Cd более электроположительны, чем их ближайшие соседи в переходных рядах. Есть, однако, некоторое сходство с переходными элементами в склонности элементов группы IIb к комплексообразованию, особенно с аммиаком, аминами, с ионами галогенов и циана.

Следует помнить, что в комплексах этих металлов даже с CN^- -ионом вследствие особенностей электронной структуры возможность любого *dl*-связывания между металлом и лигандом значительно слабее, чем у *d*-переходных элементов. Кроме того, для этих элементов неизвестны карбонилы, комплексы с олефинами, образуемые переходными металлами, а также для них не установлен эффект стабилизации полем лиганда.

24.2. Общая характеристика группы

Цинк и кадмий по существу являются гомологами, в то же время ртуть заметно отличается от них как в элементарном состоянии, так и в химических соединениях.

Как и следовало ожидать, $Cd(OH)_2$ проявляет более основные свойства, чем $Zn(OH)_2$, который амфотерен. $Hg(OH)_2$ — чрезвычайно слабое основание. Цинк и кадмий образуют ионные галогениды, кристаллизующиеся в слоистых решетках, соединения же ртути с галогенами ковалентны. Так, дискретные молекулы $HgCl_2$ можно обнаружить в кристаллической решетке, и галогениды ртути почти не диссоциируют в водных растворах.

Цинк и кадмий — электроположительные металлы, а ртуть обладает необычайно высоким потенциалом ионизации, высоким нормальным окислительным потенциалом и обычно меньшей реакционной способностью. Эти свойства ртути можно объяснить эффектом «инертной

пары», проявляющимся также в химических свойствах Tl, Bi и Pb и в меньшей степени у In и Sn.

Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} во многом подобны Mg^{2+} и образуют с ним ряд изоморфных солей. Все три иона (Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+}) проявляют ярко выраженную тенденцию к образованию комплексных соединений; комплексы Hg^{2+} , как видно из табл. 24.2, значительно устойчивее, чем комплексы Cd^{2+} и Zn^{2+} . Все три элемента образуют ряд соединений с ковалентными связями, и поляризующая способность M^{2+} -ионов, по-видимому, гораздо выше, чем можно было ожидать при сравнении величин их радиусов с радиусами ионов группы Mg — Ra. Это можно объяснить большей легкостью искажения d-заполненного слоя их ионов по сравнению со структурой, подобной инертным газам, у ионов элементов группы Mg — Ra.

Таблица 24.2

Константы устойчивости для некоторых комплексов цинка, кадмия и ртути
($M^{2+} + 4X = MX_4$, $K = [MX_4]/[M^{2+}][X]^4$)

X	K		
	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
Cl ⁻	1	10^3	10^{16}
Br ⁻	10^{-1}	10^4	10^{22}
I ⁻	10^{-2}	10^6	10^{30}
NH ₃	10^9	10^7	10^{19}
CN ⁻	10^{16}	10^{18}	10^{41}

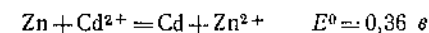
В соответствии с ярко выраженным стремлением к образованию ковалентных связей ртуть образует большое число металлоорганических соединений, в основном типа R_2Hg и $RHgX$, устойчивых к воздействию влаги и воздуха. Соответствующие соединения цинка и кадмия неустойчивы и обычно более реакционноспособны. Необычайно высокая устойчивость соединений ртути не свидетельствует о высокой прочности связей, которые, наоборот, не очень прочны (обычно 13—52 ккал/моль). Высокую устойчивость можно отнести за счет очень низкого сродства ртути к кислороду.

ЭЛЕМЕНТЫ

24.3. Распространение и выделение

Элементы группы IIb встречаются в природе в относительно малых количествах, но издавна хорошо известны, так как они образуют локальные месторождения и относительно легко извлекаются

из руд. Цинк встречается в ряде минералов: *цинковая обманка* ZnS ; *смитсонит* или *каламин* $ZnCO_3$; *виллемит* Zn_2SiO_4 ; *цинкит* ZnO и др. Кадмий обычно сопутствует цинку в этих рудах, но в небольших количествах. Промышленно важными рудами цинка являются в основном карбонаты и сульфиды. При обжиге даже на воздухе образуется окись, которую затем можно восстановить углем и металл выделить в чистом виде. Кадмий, присутствующий при лом и любых количествах, можно отделить фракционной перегонкой, так как точки кипения этих металлов заметно различаются. Другой способ: ZnO растворяют в кислоте и Zn выделяют электролитически. Это осуществимо вследствие того, что перенапряжение водорода на цинке (явление достаточно хорошо еще не изучено) позволяет выделять цинк на электроде в присутствии H^+ , несмотря на то что *равновесный* потенциал, требуемый для восстановления водорода, достигается легче. Кадмий может быть выделен при обработке раствора перед электролизом порошкообразным цинком:



Ртуть образует только одну важную руду — *киноварь* HgS . При обжиге она превращается в окись, которая при температуре выше 500° разлагается с выделением ртути.

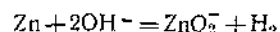
24.4. Физические и химические свойства

Основные свойства элементов приведены в табл. 24.1. Цинк и кадмий — белые, блестящие, но тускнеющие металлы. Подобно изоструктурным им Be и Mg, они имеют структуры, отличающиеся от совершенной плотнейшей гексагональной упаковки вследствие удлинения вдоль оси шестого порядка. Ртуть при обычной температуре представляет собой блестящую жидкость. Все эти металлы обладают заметной для тяжелых металлов летучестью, но ртуть в этом смысле уникальна. Ее пар, состоящий из одноатомных молекул, при 20° имеет заметное давление ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). Ртуть необычно хорошо растворяется как в полярных, так и в неполярных растворителях; так, водный раствор ее (свободный от воздуха) [2] содержит при 25° $6 \cdot 10^{-8}$ г/г. Так как ртуть очень летуча и токсична, ее следует хранить в закрытых сосудах в хорошо проветриваемых помещениях.

Из величин нормальных окислительных потенциалов видно, что Zn и Cd — электроположительные металлы, тогда как ртуть — «благородный» металл. Zn и Cd легко реагируют с кислотами, не обладающими окислительными свойствами, с выделением водорода, ртуть же с такими кислотами не реагирует. Цинк растворяется в сильных основаниях вследствие образования цинкат-иона ZnO_2^{2-} . Правильнее

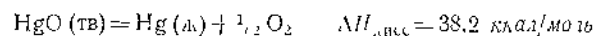
представлять его в виде $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ или $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$. Строение этого иона в водных растворах точно неизвестно; из концентрированных растворов можно выделить в твердом состоянии такие цинкаты, как $\text{NaZn}(\text{OH})_3$ и $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$.

При использовании простейшей формулы цинкат-иона реакцию взаимодействия цинка со щелочами можно записать следующим образом:



Кадмий не реагирует с основаниями, так как устойчивость кадмиат-иона ничтожно мала.

Цинк и кадмий при нагревании легко реагируют с кислородом, образуя окиси. Хотя ртуть и кислород при комнатной температуре могут образовать окись, скорость их взаимодействия чрезвычайно мала. Реакция протекает с заметной скоростью при 300—350°, но при 400° и выше наблюдается разложение HgO на элементы в свободном виде



Способность ртути абсорбировать кислород из воздуха и вновь регенерировать его в чистом виде занимала видное место в ранних работах Лавуазье и Пристли по изучению кислорода.

Все три элемента непосредственно реагируют с галогенами, серой и другими неметаллами, например с фосфором, селеном и др.

Цинк и кадмий образуют очень много сплавов, имеющих важное практическое значение, например латунь. Ртуть реагирует со многими другими металлами, иногда с трудом, иногда очень энергично, например с натрием или калием. Такие сплавы называют *амальгами*. Некоторые амальгамы имеют определенный состав, и они являются соединениями, например Hg_2Na . Многие переходные металлы не образуют амальгам, и железо поэтому обычно используют для изготовления тары для хранения ртути. Амальгаму натрия и амальгамированный цинк часто применяют в качестве восстановителей в водных растворах.

Предполагается, что заметное увеличение летучести цинка в присутствии ZnCl_2 (или ZnO) при 285—300° связано с образованием $(\text{ZnCl})_2$, диспропорционирующего при комнатной температуре [3].

СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА И КАДМИЯ

24.5. Окислы и гидроксиды

Окиси ZnO и CdO образуются при сгорании металла на воздухе или при пиролизном разложении карбонатов или нитратов; дым из окисей можно получить разложением алкильных соедине-

ний. Дым окиси кадмия чрезвычайно токсичен. Обычно окись цинка белого цвета, но при нагревании желтеет. Цвет окиси кадмия различен — от желто-зеленого через коричневый до почти черного в зависимости от предварительной термической обработки. Эти цвета связаны с возникновением разного рода дефектов решетки. Обе окиси возгоняются без разложения при очень высокой температуре.

Гидроксиды осаждаются при действии оснований на растворы солей. Произведения растворимости $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ приблизительно 10^{-11} и 10^{-14} соответственно, но $\text{Zn}(\text{OH})_2$ заметно более растворима, чем можно было ожидать из величины этой константы, вследствие равновесия



Кроме того, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ легко растворима в избытке щелочей с образованием цинкат-иона, вероятно $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в щелочах нерастворима. Обе гидроксиды легко растворяются в избытке концентрированного раствора аммиака, образуя аммиачные комплексы, например $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

24.6. Сульфиды, селениды, теллуриды

Все эти соединения являются кристаллическими и нерастворимыми в воде. В табл. 24.3 приведены три структуры, характерные для восьми соединений цинка и кадмия с O, S, Se и Te.

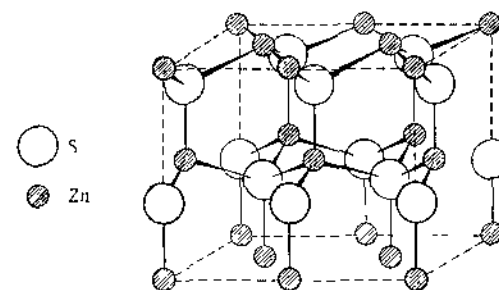


Рис. 24.1. Структура вюрцита.

Структуры каменной соли и цинковой обманки уже обсуждены ранее (стр. 53 и 66, ч. 1). В первой катион координирован октаэдрически, во второй — тетраэдрически. Структура вюрцита (от минерала вюрцита, представляющего собой устойчивую высокотемпературную модификацию ZnS) также содержит тетраэдрически координированный катион и приведена на рис. 24.1.

Таблица 24.3

Структура^a окисей и халькогенидов^b Zn и Cd

Металл	O	S	Se	Te
Zn	W, Z	Z, W	Z	Z, W
Cd	NaCl	W, Z	W, Z	Z

^a W — структура вюрцита, Z — структура цинковой обманки;
 NaCl — структура каменной соли
^b Если известны две полиморфные структуры, то устойчивая при низкой температуре приводится первой

Из табл. 24.3 видно что, за исключением CdO, при получении халькогенидов цинка и кадмия предпочтительно образуется тетраэдрическая координация.

24.7. Галогениды и галогенидные комплексы

Известны все соединения цинка и кадмия с четырьмя галогенами. Некоторые свойства этих соединений приведены в табл. 24.4.

Таблица 24.4

Некоторые свойства галогенидов цинка и кадмия

	Растворимость в воде, моль/л	T пл °C	T кип °C	Структура
ZnF ₂	1,57 (20°)	872	1502	Рутила
ZnCl ₂	31,8 (25°)	275	756	Три формы, см текст
ZnBr ₂	20,9 (25°)	394	697	Кубическая плотнейшая упаковка анионов с атомами Zn в тетраэдрических пустотах
ZnI ₂	13,0 (25°)	446	Возгоняется	
CdF ₂	0,29 (25°)	1100	1747	Флюорита
CdCl ₂	7,7 (20°)	868	980	Плотная упаковка анионов с атомами Cd в октаэдрических пустотах
CdBr ₂	4,2 (20°)	568	1136	
CdI ₂	2,3 (20°)	387	Возгоняется	

ZnF₂ и CdF₂ более ионные соединения, чем другие галогениды этих элементов. Они имеют более высокие точки плавления и кипения и значительно менее растворимы в воде. Последнее связано не только с высокой энергией решетки фторидов, но и с тем, что для фторидов в отличие от прочих галогенидов не характерно образование галогенидных комплексов в растворе, увеличивающее их растворимость.

Структуры хлоридов, бромидов и иодидов можно рассматривать как плотноупакованные ряды галогенид-ионов с тем различием, что Zn занимает тетраэдрические пустоты, а Cd — октаэдрические. Действительно, известны по меньшей мере три полиморфные модификации ZnCl₂, две из которых являются подобными и в них можно обнаружить Zn в тетраэдрических пустотах.

Анионные комплексы образуют оба элемента, соответствующие константы образования, как видно из табл. 24.5, изменяются в довольно широком интервале.

Таблица 24.5

Константы образования некоторых галогенидных комплексов цинка и кадмия (при 25°)

Галоген	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄	Среда
Zn F	0,75	—	—	—	0,5—1,0 M NaClO ₄
Cl	—1,0 до —1,0	от —1,0 до —1,0	от —1,0 до +1,0	от —1,0 до +1,0	Различные
Br	—0,60	—0,37	—0,73	0,44	Ионная сила = 4,5
I	—2,93	1,25	—0,07	—0,59	Ионная сила = 4,5
Cd F	0,46	0,07	—	—	1,0 M NaClO ₄
Cl	1,77	1,45	—0,25	—0,05	2,1 M KNO ₃
Br	1,97	1,25	0,21	0,15	1 M KNO ₃
I	2,96	1,33	1,07	1,00	1,6 M KNO ₃

Точные значения констант не очень важны так как довольно сильно сказывается эффект ионной силы, но определенные качественные закономерности следует отметить. Образование фторидных комплексов весьма затруднено, и ни один из них нельзя выделить в твердом состоянии. Имеются доказательства образования всех четырех комплексных соединений цинка и кадмия с Cl[—], Br[—] и I[—], причем комплексы кадмия умеренно устойчивы, тогда как комплексы цинка весьма неустойчивы.

Комплексный ион ZnX₄^{2—} можно выделить в виде соли с большим катионом. Zn²⁺ имеет ярко выраженную тенденцию к образованию прочных связей с F и O, тогда как Cd²⁺ более прочно связывается с Cl, S- и P-содержащими лигандами. Рамановские спектры [4] показывают, что в зависимости от концентрации ZnCl₂ в водном растворе могут присутствовать ионы [Zn(H₂O)₆]²⁺, ZnCl⁺(aq), ZnCl₂(aq) и [ZnCl₄(H₂O)₂]^{2—}. не было обнаружено [ZnCl₃][—] или [ZnCl₄]^{2—}.

Давно известно, что водные растворы галогенидов кадмия кажутся не полностью диссоциированными и являются слабыми электролитами. Хотя имеется достаточное количество недиссоциированного галогенида CdX₂, присутствующего в растворе умеренной

концентрации, могут существовать и другие частицы, как видно из табл. 24.6.

Таблица 24.6

Приблизительные значения концентраций различных частиц в 0,5М растворе CdBr_2 при 25°

Концентрация, М		Концентрация, М	
Cd^{2+}	0,013	Br^-	0,200
CdBr^+	0,259	CdBr_2	0,164
CdBr_3^-	0,043	CdBr_4^{2-}	0,021

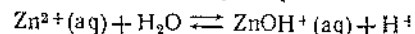
Таким образом, растворы галогенидов кадмия лучше рассматривать не как слабые электролиты, а как систему, содержащую в равновесии все перечисленные частицы. Конечно, соотношение концентраций этих частиц изменяется в зависимости от концентрации раствора и pH.

Галогениды цинка диссоциируют в большей степени, чем галогениды кадмия, но они также и более гидролизваны в растворах (см. ниже). Основным продуктом гидролиза CdCl_2 является, по-видимому, CdOHCl .

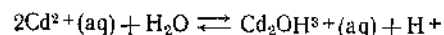
Хлорид цинка настолько растворим в воде, что молярное отношение $\text{H}_2\text{O} - \text{ZnCl}_2$ может быть меньше, чем 2 : 1 [5]. Галогениды и Zn и Cd вполне растворимы в спирте, ацетоне и в других донорных растворителях, и в некоторых случаях возможно образование продуктов присоединения.

24.8. Другие соли

Соли кислородсодержащих кислот, такие, как нитраты, сульфаты, сульфиты, перхлораты и ацетаты, растворимы в воде. Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} весьма подобны Mg^{2+} , и многие их соли изоморфны солям Mg^{2+} , например $\text{Zn}(\text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{M}_2^{1/2}\text{SO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{Cd, Mg, Hg})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гидратированные ионы являются довольно сильными кислотами, и в водных растворах их соли гидролизваны [6]. В перхлоратных растворах Zn, Cd (и Hg) при концентрации ниже 0,1 М присутствует только MON^+ -ион, например



Для более высоких концентраций в растворе солей кадмия возможно образование $\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$



При нагревании нормального ацетата цинка в вакууме образуется основной ацетат $\text{Zn}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$, изоморфный оксоацетату бериллия. Это кристаллическое вещество в отличие от соединения бериллия быстро гидролизует водой, причем различие обусловливается возможностью цинка проявить координационное число больше четырех.

Хорошо изучены простые $\text{M}(\text{CN})_2$ и комплексные $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ цианиды, а также карбонаты и оксокарбонаты.

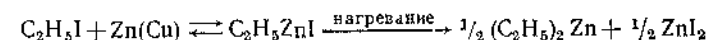
24.9. Металлорганические соединения

Цинкорганические соединения важны исторически, так как они были первыми полученными металлорганическими соединениями. Открытие их Франклендом в 1849 г. внесло значительный вклад в развитие современных представлений о природе химических связей. Соединения цинка и кадмия важны в практическом отношении, так как их мягкая реакционная способность по отношению к определенным органическим функциональным группам позволяет осуществлять уникальные синтезы.

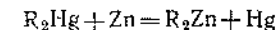
Известны цинкорганические соединения типа RZnX и R_2Zn ; в то же время были выделены соединения кадмия только типа R_2Cd . Строение соединений RZnX представляет собой проблему, подобную проблеме строения реактивов Гриньяра (стр. 278, ч. I); таким образом, наряду с RZnX могут существовать $(\text{RZnX})_2$ и $(\text{R}_2\text{Zn})_2$. Наконец, для этилцинкодида спектроскопически и другими методами [6a] установлено, что в эфире или тетрагидрофуране преимущественно находится растворенный $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ZnI}$, сольватированный и, вероятно, тетраэдрический.

Для ртути хорошо известны оба соединения R_2Hg и RHgX .

Алкильные производные цинка можно получить термическим разложением RZnI , который образуется при взаимодействии алкилиодида и Zn-Cu-сплава



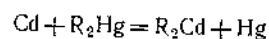
Их можно получить также реакцией металлического цинка с ртутьорганическим соединением (для диариллов это наиболее удобный способ)



или взаимодействием хлорида цинка с литийорганическим соединением или реактивами Гриньяра.

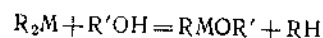
Для получения R_2Cd известен только один приемлемый метод — действие безводного галогенида кадмия на RLi или RMgX . При взаимодействии металлического кадмия с диалкил- или диарилртутью

образуется равновесная трудно разделяемая смесь

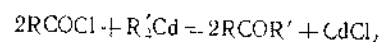


Соединения R_2Zn или R_2Cd представляют собой неполярные жидкости или низкоплавкие твердые вещества, растворимые в большинстве органических растворителей. Все алкильные производные цинка энергично реагируют с кислородом и водой, низшие производные самовоспламеняются.

Соединения Zn и Cd легко реагируют с соединениями, содержащими активный водород, например со спиртами



и обычно подобны RLi или RMgX ; их низкая реакционная способность позволяет проводить селективное алкилирование, что неосуществимо с более обычными реагентами. Важным примером использования соединений кадмия является синтез кетонов из ацилхлоридов



Дифенилцинк и дифенилкадмий реагируют с избытком фениллития с образованием комплексов, таких, как $\text{Li}[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$.

24.10. Комплексные соединения; стереохимия

Прежде всего следует отметить, что вследствие заполненности d -уровней у Zn^{2+} и Cd^{2+} , в их комплексных соединениях отсутствует эффект стабилизации полем лиганда. Таким образом, стереохимия их соединений определяется исключительно размерами ионов, электростатическими силами и ковалентностью связей. Влияние размера иона делает более вероятным для Cd^{2+} , чем для Zn^{2+} , предположение о координационном числе, равном шести. Так ZnO кристаллизуется с образованием решетки, в которой Zn^{2+} -ион тетраэдрически окружен четырьмя ионами кислорода, тогда как CdO имеет структуру каменной соли. Аналогично ZnCl_2 кристаллизуется в трех полиморфных формах, две из которых имеют тетраэдрически координированные атомы цинка; с другой стороны, CdCl_2 образует только одну решетку с октаэдрически координированными атомами кадмия.

Цинк и кадмий часто образуют комплексные соединения с координационным числом, равным шести, но чаще координационное число равно четырем. Некоторые примеры этих соединений приведены в табл. 24.7.

Таблица 24.7

Стереохимия цинка и кадмия

Координационное число	Связывающие электроны	Геометрическая модель	Примеры
2	sp	Линейная	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$; $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
4	sp^3	Тетраэдрическая	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$; $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ $\text{ZnCl}_2(\text{га})$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$
5	sp^3d	Искаженная тригонально бипирамидальная или квадратно-пирамидальная	Терпиридил ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	sp^3d^2	Октаэдрическая	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (только в кристаллах)

Известно несколько случаев квадратно четырехкоординированного цинка, например бис(глицинил)цинк.

Дитиокарбаматы или комплексы цинка с другими серусодержащими соединениями являются важными ускорителями процесса вулканизации резины. Дитиокарбаматы образуют комплексы с аминами (1 : 1) с координационным числом пять; такое соединение кадмия является, вероятно, единственным примером комплекса Cd^{II} с координационным числом пять [7]. β -Дикетонаты цинка также образуют пятикоординационные продукты присоединения (1 : 1) с азотсодержащими основаниями [8]. Цинк является также важной составной частью различных ферментов, например карбоксипептидазы.

24.11. Одновалентный кадмий

При растворении кадмия в расплавленном хлориде кадмия, образуется очень темный красно-черный плав. Окраска, по-видимому, обусловлена существованием Cd^I и Cd^{II} , связанных галогенными мостиками, так как известно, что во многих других случаях смешанные валентные состояния в комплексах вызывают интенсивное окрашивание. Если к расплаву $\text{Cd} - \text{CdCl}_2$ добавить хлорид алюминия, то он приобретает желто-зеленую окраску, и фазовое изучение его (а также аналогичной системы бромидов) показало присутствие в нем Cd^I . Твердый желтый CdAlCl_4 можно выделить, и его спектр подтверждает присутствие иона AlCl_4^- . Так как это соединение диамагнитно, то в твердом состоянии его правильнее представить в виде $(\text{Cd}_2)^{2+}(\text{AlCl}_4)_2$. При взаимодействии этого соединения с донорным растворителем или водой образуется металлический кадмий и Cd^{2+} , и не удивительно, что в водных растворах Cd^I не обнаружен. Стаби-

лизация Cd^{I} ионом AlCl_4^- происходит, по-видимому, за счет уменьшения различия в энергии образования решеток для обоих окисленных состояний и за счет снижения тенденции к диспропорционированию. Аналогичный случай стабилизации был уже отмечен для Ga^{I} при образовании $\text{Ga}^+ \text{AlCl}_4^-$.

Рамановские спектры расплавов позволили определенно установить наличие Cd_2^{2+} -ионов, сравнимых с Hg_2^{2+} [9]. Силовая постоянная для $\text{Cd}-\text{Cd}$ -связи составляет 1,11 мдин/А, тогда как для K_2 0,98 мдин/А и для молекул Na_2 и I_2 1,72 мдин/А. Хотя в Hg_2^{2+} длина связи очень чувствительна к окружающей среде (см. ниже) и прямое сравнение в расплавленном состоянии провести трудно, величина 2,5 мдин/А для Hg_2^{2+} является приемлемой. Относительная устойчивость ионов будет рассмотрена ниже.

СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ

24.12. Ион ртути(I) и равновесие $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}$

Как было отмечено в разд. 24.2, химические свойства ртути отличаются от свойств цинка и кадмия не только тем, что ртуть в свободном виде и ее соединения инертны, но также и существованием иона ртути(I) $\text{Hg}-\text{Hg}^+$, который легко образуется при восстановлении солей ртути(II) и вновь легко окисляется.

Известно много фактов, указывающих на двухъядерную природу иона Hg_2^{2+} . Некоторые из них следует перечислить:

1. Соединения ртути диамагнитны как в твердом состоянии, так и в растворе, в то время как Hg^+ должен иметь неспаренный электрон.

2. Рентгеновское изучение строения различных солей ртути показало очевидность существования ионов Hg_2^{2+} . Расстояние $\text{Hg}-\text{Hg}$ весьма далеко от постоянного и (табл. 24.8) стремится сокра-

Таблица 24.8

Длина связи $\text{Hg}-\text{Hg}$ в соединениях закисной ртути

Соль	$\text{Hg}-\text{Hg}$, А
Hg_2F_2	2,43
Hg_2Cl_2	2,53
Hg_2Br_2	2,58
Hg_2I_2	2,69
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,54

титься (а связь упрочиться) с уменьшением тенденции к образованию этим ионом ковалентных связей.

3. Рамановские спектры водного раствора нитраты ртути(I) имеют сильную линию, которую можно приписать только колебанию связи $\text{Hg}-\text{Hg}$.

4. Известны разного рода равновесия, для которых константа равновесия, в частности, можно рассчитать только при рассмотрении иона ртути(I) в виде Hg_2^{2+} . Так, предположим, что добавлен избыток ртути в раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с первоначальной концентрацией X моль/л. Равновесие между Hg , Hg_2^{2+} и ионом ртути(I) можно охарактеризовать по-разному (см. ниже) в зависимости от того, как будет представлена природа иона ртути(I); можно записать следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \text{Hg}(\text{ж}) + \text{Hg}^{2+} &= \text{Hg}_2^{2+} & K &= [\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}] = f/(1-f) \\ \text{Hg}(\text{ж}) + \text{Hg}_2^{2+} &= 2\text{Hg}^+ & K' &= [\text{Hg}^+]^2/[\text{Hg}_2^{2+}] = (2f\lambda)^2/(1-f) \end{aligned}$$

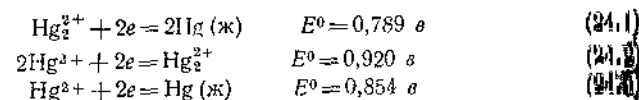
где f — доля исходной концентрации Hg_2^{2+} (на которую уменьшилась последняя в результате реакции), найденная аналитически или другим способом в момент достижения равновесия.

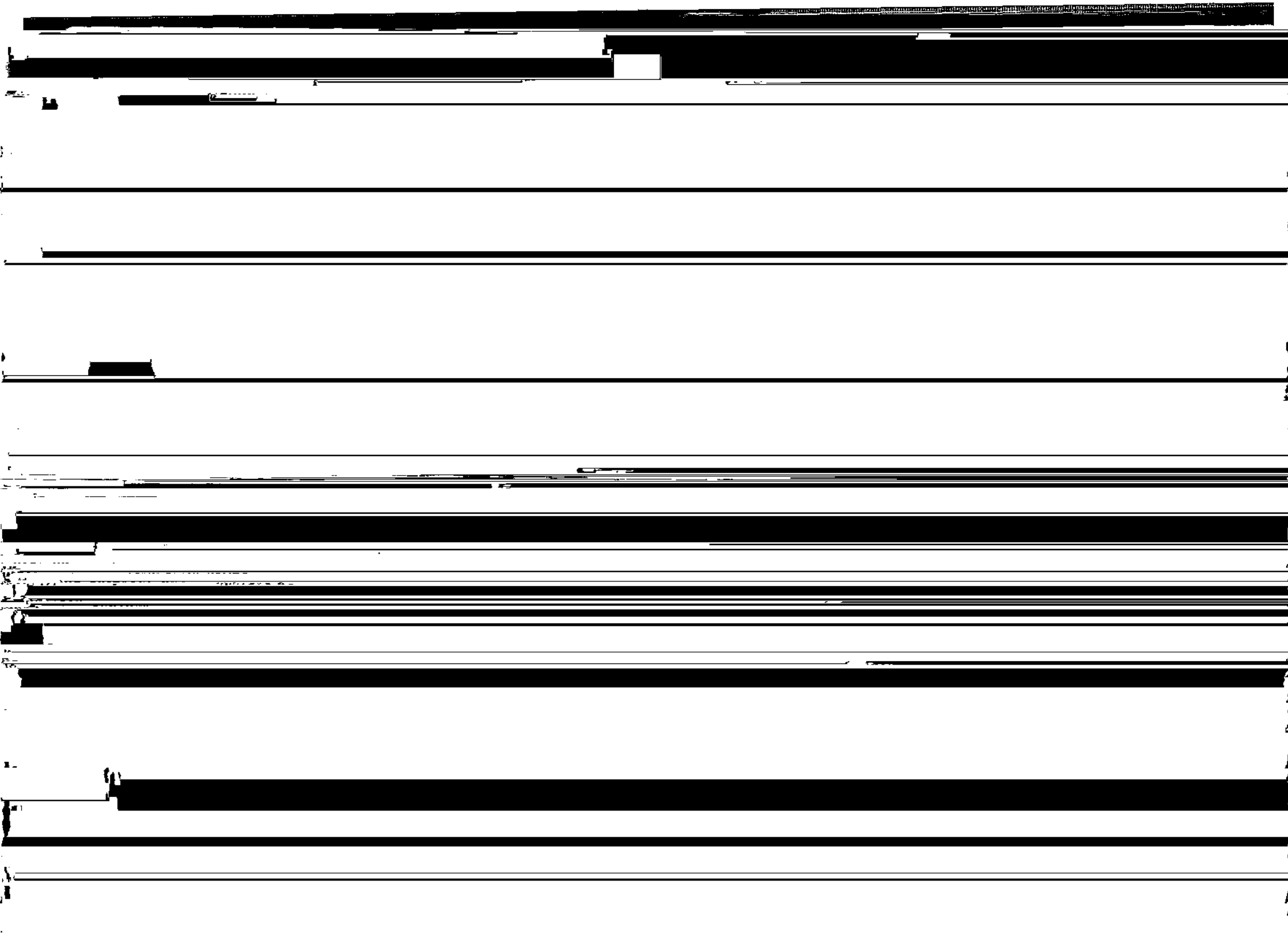
Установлено, что если из экспериментальных данных, полученных при разных значениях X , рассчитать K и K' , то окажется, что K — по существу постоянная величина, тогда как K' непостоянна.

5. Электропроводность растворов солей ртути(I) по величине и зависимости от концентрации более подобна электропроводности растворов одно-двухзарядных электролитов, чем одно-однозарядных.

Большая прочность связи $\text{Hg}-\text{Hg}_2^{2+}$ по сравнению с $\text{Cd}-\text{Cd}_2^{2+}$ в Cd_2^{2+} подтверждается также величиной энергии связи спектроскопически изученных ионов $\text{HgH}^+ > \text{CdH}^+$, и устойчивость Hg_2^{2+} , вероятно, связана с большим сродством Hg^+ к электрону. Сродство к электрону M^+ (равносильно первому потенциалу ионизации) на 1,4 эв больше для Hg^+ , чем для Cd^+ . Это является следствием того, что 4 f -уровень Hg экранирует относительно слабо 6 s -электроны. Высокий потенциал ионизации ртути также дает объяснение так называемому эффекту «инертной пары», а именно исключительно благоприятному характеру ртути и низкой энергии ее парообразования.

Равновесия $\text{Hg}^{\text{I}} - \text{Hg}^{\text{II}}$. Понимание термодинамики этих равновесий важно для объяснения химии валентных состояний ртути. Важнейшими термодинамическими величинами являются потенциалы:





основанием, чем кислотой. Равновесие в растворе, возникающее при растворении красной HgO в HClO_4 , можно охарактеризовать, если исходить из предположения о существовании частиц Hg^{2+} , HgOH^+ и $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Однако даже в 2 М NaOH нет доказательств существования гидроксо-комплексов.

Сульфид ртути HgS осаждается из водных растворов в виде черного, очень мало растворимого осадка. Произведение растворимости его равно 10^{-54} , но на самом деле сульфид несколько более растворим за счет гидролиза. Черный сульфид при нагревании или при действии щелочных полисульфидов или хлорида ртути(I) превращается в красную форму, идентичную минералу киноварь. Красная форма имеет искаженную решетку хлорида натрия с цепями $\text{Hg}—\text{S}$, подобными HgO . Другая форма, встречающаяся в виде минерала метацинобарита, имеет структуру цинковой обманки, подобно селениду и теллуриду.

24.15. Галогениды ртути(II)

Фторид ртути(II) является по существу ионным и кристаллизуется в структуре флюорита. Он почти полностью разрушается даже холодной водой, что естественно для ионных солей, образованных слабой кислотой и чрезвычайно слабым основанием. Ртуть(II) не только не проявляет тенденции к образованию ковалентной связи $\text{Hg}—\text{F}$, но не образует и фторидных комплексов.

В отличие от фторидов другие галогениды проявляют заметный ковалентный характер, и, действительно, HgCl_2 чисто ковалентное соединение.

Хлорид ртути(II) по существу кристаллизуется в виде молекулярной решетки, оба коротких расстояния $\text{Hg}—\text{Cl}$ равны длине связи $\text{Hg}—\text{Cl}$ в газообразном HgCl_2 , тогда как следующее кратчайшее расстояние намного длиннее (см. табл. 24.9).

Таблица 24.9

$\text{Hg}—\text{X}$ -расстояния в галогенидах ртути(II)
(А)

Соединение	Твердое состояние			Газообразное состояние
	два расстояния по	два расстояния по	два расстояния по	
HgF_2	Восемь по 2,40			—
HgCl_2	2,25	3,34	3,63	$2,28 \pm 0,04$
HgBr_2	2,48	3,23	3,23	$2,40 \pm 0,04$
HgI_2	Четыре по 2,78			$2,57 \pm 0,04$

Бромид и **йодид** $\text{Hg}(\text{II})$ кристаллизуются в слоистых решетках; в решетке HgBr_2 каждый атом ртути окружен шестью атомами брома, но два из них находятся настолько близко по сравнению с остальными четырьмя, что можно считать молекулы искаженными. Решетка HgI_2 не во всех отношениях молекулярна; в правильной тетраэдре HgI_4 расстояние $\text{Hg}—\text{I}$ значительно превышает расстояние $\text{Hg}—\text{I}$ в свободной молекуле.

В парообразном состоянии и в растворах все три галогенида существуют в виде молекул. По сравнению с ионным HgF_2 другие галогениды имеют очень низкие точки кипения и плавления (табл. 24.10). Все они также заметно растворимы во многих органических растворителях. В водных растворах галогениды существуют исключительно в виде HgX_2 (~99%)

Таблица 24.10

Некоторые свойства галогенидов ртути(II)

Галогенид	Т.пл., °С	Т.кип., °С	Растворимость, г/100 мл при 20°			
			H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSOCH}_3$	C_6H_6
HgF_2	645	650	Гидролизуется	Нерастворим	Нерастворим	Нерастворим
HgCl_2	280	305	1,18	8,14	9,19	0,152
HgBr_2	238	318	0,041	3,84	—	—
HgI_2	257	351	0,0012	0,30	0,10	0,001

24.16. Другие соли ртути(II)

Среди ионных солей ртути(II), и следовательно, хорошо диссоциирующих в водных растворах, можно назвать нитрат, сульфат и перхлорат. Вследствие того что гидроокись ртути(II) очень слабое основание, водные растворы этих солей интенсивно гидролизуются, и их следует подкислять для сохранения устойчивости.

Известны соли, которые, подобно галогенидам и халькогенидам, частично или полностью недиссоциированы или нерастворимы в воде и, следовательно, устойчивы к ее действию. Такими солями являются цианид, оксалат, фосфат и роданид. Установлено, что **цианид** имеет довольно неожиданную структуру с почти линейными молекулами $\text{Hg}(\text{CN})_2$, связанными в бесконечную зигзагообразную цепь через связи $\text{Hg}—\text{N}$ (2,70 А) (см. рис. 24.2).

Ртуть(II) образует многочисленные соединения, в которых она связана с атомами других металлов, включая атомы переходных металлов (см. стр. 150, ч. 3), и которые лучше рассматривать как соединения Hg^{II} ; так, при действии HgCl_2 на карбонилат-анионы или гидриды

образуются такие «ртутные соли», как $[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ и $\text{HgFe}(\text{CO})_4$. Известны комплексы других типов. Так, давно известно, что раствор хлорида рутения(III) при кипячении с Hg_2Cl_2 приобретает зеленую окраску вследствие образования комплекса рутений-ртуть.

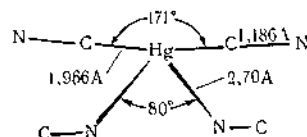
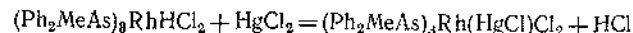


Рис. 24.2. Детали координирования Hg^{2+} -иона в цианиде ртути(II).

Взаимодействие комплексных гидридов Rh, Os и Ir с HgCl_2 или Hg_2Cl_2 приводит к образованию связей металл — металл [12], например

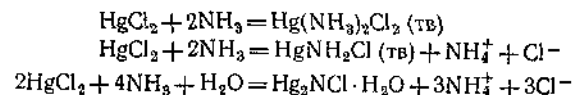


Ионы ртути(II) катализируют ряд реакций с комплексными соединениями, например гидратацию $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, где $\text{M} = \text{Co}$ или Cr , но механизм этих реакций недостаточно ясен, хотя он, вероятно, включает промежуточные соединения с хлорными мостиками [13] (стр. 196, ч. 1).

24.17. Новые соединения ртути(II) с азотом

Еще со времени алхимии известно, что если Hg_2Cl_2 обработать водным раствором аммиака, то образуется черный осадок. Эту реакцию до сих пор еще применяют для качественного обнаружения Hg_2Cl_2 , хотя природа этого процесса была выяснена только относительно недавно. Этот осадок содержит азотистые соединения $\text{Hg}(\text{II})$ и металлическую ртуть; такие соединения $\text{Hg}(\text{II})$ можно получить непосредственно из солей $\text{Hg}(\text{II})$.

Известны три продукта реакции взаимодействия HgCl_2 с аммиаком, причем они образуются в соотношениях, зависящих от условий реакции. Возможными продуктами являются $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, HgNH_2Cl и $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; образуются они в соответствии со следующими уравнениями:



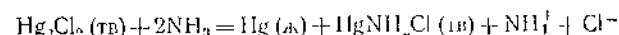
Перечисленные равновесия являются, очевидно, динамическими, так что природу конечного продукта можно контролировать по изменению концентрации NH_3 и NH_4^+ . Из концентрированного раст-

вора NH_4Cl осаждается $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, тогда как из разбавленных растворов аммиака в отсутствие избытка NH_4^+ осаждается амид HgNH_2Cl . Соединение $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, очевидно, не образуется в чистом виде по приведенной выше реакции, но его можно получить при обработке $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (основание Миллона) соляной кислотой. Сами основания Миллона образуются при взаимодействии водных растворов аммиака с желтой окисью ртути(II).

Установлено, что $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ состоит из дискретных тетраэдрических молекул. Амид имеет бесконечную цепь $-\text{Hg}-\text{NH}_2-$ $-\text{Hg}-\text{NH}_2-$, в которой сегменты $\text{N}-\text{Hg}-\text{N}$ линейны, тогда как связи с азотом тетраэдрические, а хлорид-ионы расположены между цепями. Бромид имеет такую же структуру.

Основание Миллона имеет структуру трехмерной сетки состава Hg_2N с OH^- -ионами и молекулами воды, занимающими довольно обширные полости и каналы. Известно много солей основания Миллона, например $\text{Hg}_2\text{NX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$; $n = 0-2$). В этих соединениях каркас (остов) остается, по-видимому, без изменений, и они, таким образом, подобно цеолиту, могут вступать в реакции ионного обмена.

Возвращаясь назад, заметим, что черный осадок, образуемый хлоридом ртути(I), наряду со свободным металлом содержит один амид HgNH_2Cl или вместе с $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Нерастворимость этих соединений вызывает диспропорционирование Hg_2^{2+} , например

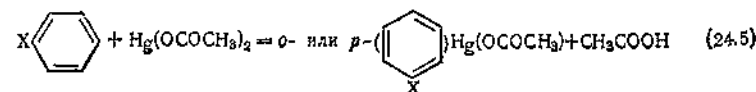


Вообще говоря, нет доказательств образования в качестве промежуточных соединений аммоно-оснований или аммино-комплексов ртути(I).

24.18. Ртутьорганические соединения

Известно большое число ртутиорганических соединений, многие из которых проявляют физиологическую активность. Они являются соединениями типа RHgX или R_2Hg и образуются при взаимодействии хлорида ртути с реактивами Гриньяра в соответствующих молярных соотношениях.

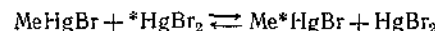
В случае получения арилртутных соединений можно использовать многие другие реакции. Среди них заслуживает внимания довольно общая реакция «меркурирования» ароматических углеводов ацетатом ртути, представленная уравнением (24.5)



Изменение скорости реакции с изменением X подтверждает, что атака ароматического кольца осуществляется положительно заряженной частицей, но механизм этой реакции еще недостаточно изучен [14].

Соединения $RHgX$ — кристаллические вещества, свойства их зависят от природы X. Если X — атом или группа, способная к образованию ковалентной связи со ртутью, например Cl, Br, I, CN, SCN, OH, то $RHgX$ является неполярным ковалентным соединением, растворимым в органических жидкостях лучше, чем в воде. Если X — SO_4^{2-} или NO_3^- , то $RHgX$ — солеподобное соединение, предположительно почти ионное, например $[RHgI]^+NO_3^-$. Ацетат является слабым электролитом.

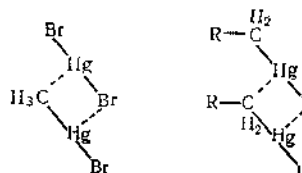
Такие обменные реакции, как



широко были изучены с использованием меченых изотопов ртути. Было установлено, что реакция электрофильного замещения S_L2 протекает с полным сохранением конфигурации, если присутствует оптически активная группа *симм-бутил* [15]. Обычно считают, что реакция, катализируемая анионом, протекает через циклическое переходное состояние, показанное на рис. 24.1. Такие реакции, как



имеют константы равновесия $10^5 - 10^{11}$ и протекают с малыми скоростями, зависящими от природы растворителя. Изучение спектров ЯМР показало [16], что в растворах $RHgI$ происходит относительно быстрый обмен R-групп и на основании этого предполагают механизм, включающий промежуточное циклическое или переходное состояние 24.11.

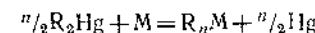


24.1

24.11

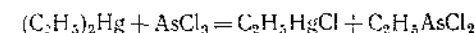
Диалкилы и диарилы — неполярные, летучие, ядовитые жидкости или низкоплавкие твердые вещества. Все они термически довольно неустойчивы, чувствительны к воздействию света, но могут сохраняться в течение месяца без разложения. Их можно использовать (в этом их ценность) для получения других металлоорганических сое-

динений при прямом обмене, например

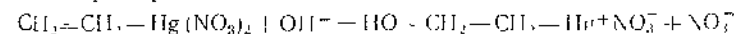


До конца эта реакция протекает со щелочными, щелочноземельными металлами, с Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te, но для In, Tl и Cd она обратима.

Соединения R_2Hg проявляют слабую реакционную способность по отношению к кислороду, воде, активному водороду и к органическим функциональным группам вообще. Их вполне можно использовать для частичного алкилирования реакционноспособных галогенидов, например

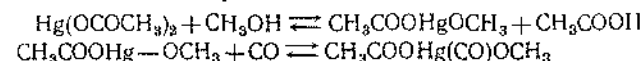


Известен также ряд соединений, образующихся при взаимодействии солей ртути с *олефинами*. Предположение о том, что некоторые из них имеют μ -связь олефин — металл (см. стр. 178, ч. 3), не является очевидным. В настоящее время преобладает такая точка зрения: при добавлении HgX_2 происходит разрыв двойной связи, сопровождающийся во многих случаях в водных растворах гидролизом, например



Каталитическое воздействие солей ртути(II) в сернистых растворах на процесс превращения ацетилена в ацетальдегид протекает, вероятно, через такое промежуточное состояние

Метанольный раствор ацетата Hg^{II} легко поглощает окись углерода при атмосферном давлении, и образующееся соединение можно превратить взаимодействием с галогенидом в соединение типа $XHgCOOCH_3$. Было показано, что в действительности окись углерода вклинивается между Hg и O в сольватированном ионе Hg^{2+} , но детали механизма не установлены



При нагревании или под действием концентрированной соляной кислоты [17] CO регенерируется.

Металлоорганические соединения ртути(I) не были получены.

24.19. Комплексы ртути(II)

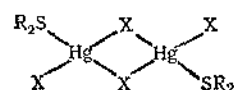
Некоторые комплексы ртути(II) уже были упомянуты выше. Ион Hg^{2+} имеет действительно сильную тенденцию к комплексообразованию, и для него характерно координационное число два при образовании линейных комплексов и четыре при образовании тетраэдрических комплексов. Образование октаэдрических комплексов

менее обычно; известны также комплексы, в которых ртуть проявляет координационное число пять. Связь ртуть—лиганд во всех комплексах и особенно в комплексах с координационным числом два ковалентна. Наиболее устойчивые комплексы образуются с лигандами, содержащими атомы галогенов, углерода, азота, фосфора и серы.

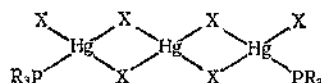
Для галогенов возможно образование $(\text{HgX})^+$, HgX_2 , $(\text{HgX}_3)^-$ и $(\text{HgX}_4)^{2-}$. Цианид ртути(II) растворим в избытке цианида с образованием тетраэдрического $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ -иона; аналогичным является роданид $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -ион.

Известен ряд комплексов [18] с кислородсодержащими анионами, например $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{ox})_2]^{2-}$ и $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$. Было показано, что желтые кристаллы, долгое время рассматриваемые как «меркуринитрит калия», получаемые при добавлении KNO_2 к раствору $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, представляют собой $\text{K}_3[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{NO}_3$ с тетраэдрическим $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ -ионом.

Диалкилсульфиды дают комплексы типа $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{HgX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые являются димерными (24.III), а также мономерные комплексы $(\text{R}_2\text{S})_2\text{HgX}_2$.



24.III



24.IV

Фосфины и арсины образуют комплексы, подобные комплексам с галогенидами, а также дают многостиковые структуры, такие, как 24.IV. Хотя наблюдается тенденция к образованию аммоно-основных соединений, ряд аминов образует комплексы [10] с Hg^{II} , и сродство Hg^{II} к азотсодержащим лигандам в водных растворах выше, чем у переходных металлов. Кроме комплексов с аммиаком и аминами типа $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$, в насыщенном водном растворе нитрата аммония можно получить тетрамины, такие, как $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Ион $[\text{Hgeh}_3]^{3+}$ содержит октаэдрически координированную Hg^{II} , так же как комплексы типа $[\text{HgL}_6](\text{ClO}_4)_2$, получаемые при добавлении подходящего кислородсодержащего донора к раствору перхлората Hg^{II} в этаноле. Хотя доноры, не вызывающие особых стерических помех, такие, как пиридин [19], вступают в эту реакцию, более объемные окиси, такие, как Ph_3PO , не реагируют. Тетраэдрические же комплексы, конечно, могут быть образованы такими лигандами, например $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{Ph}_3\text{AsO}$ [20].

Соединения ртути с β -дикетонами не образуют обычных хелатных колец, а являются энолатами типа $\text{Hg}(\text{OCR}=\text{CHCOR})_2$ [21]. Вероятно, перхлорат и нитрат ртути реагируют с водным раствором ацетона с образованием комплексов, содержащих ацетон, связанный с ртутью, как энолат-анион [22].

Литература

- Deason G. B., Rev. Pure Appl. Chem. (Australia), **13**, 189 (1963).
 Обзор галогенидных комплексов ртути(II).
 Grdenić D., Quart. Rev., **19**, 303 (1965).
 Детальный обзор по структурной химии соединений ртути.
 Grosse A. V., J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 773 (1965).
 Обзор физических свойств элементарной ртути.
 Lipscomb W. N., Anal. Chem., **25**, 737 (1953).
 Структуры соединений ртути с азотом.
- James W. L., Stoner G. E., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1354 (1963).
 - Choi S. S., Tuck D. G., J. Chem. Soc., **1962**, 4080.
 - Kerridge D. H., J. Chem. Soc., **1963**, 1178.
 - Irish D. E., McCarroll B., Young T. F., J. Chem. Phys., **39**, 3436 (1963).
 - Kruh R. F., Standley C. L., Inorg. Chem., **1**, 941 (1962).
 - Dyrssen D., Lumme P., Acta Chem. Scand., **16**, 1785 (1962); Biedermann G., Ciavatta L., Acta Chem. Scand., **16**, 2221 (1962); Perrin D. D., J. Chem. Soc., **1962**, 4500.
 - Evans D. F., Wharff L., J. Organomet. Chem., **5**, 108 (1966).
 - Coates E., Rigg B., Saville B., Skelton D., J. Chem. Soc., **1965**, 5613.
 - Graddon D. P., Weedon D. G., Austral. J. Chem., **17**, 607 (1964).
 - Corbett J. D., Inorg. Chem., **1**, 700 (1962).
 - Wirth T. H., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4314, 4318, 4322, 4325 (1964).
 - Yamane T., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4438 (1959).
 - Nyholm R. S., Vrieze K., J. Chem. Soc., **1965**, 5331, 5337.
 - Espenson J. H., Birk J. P., Inorg. Chem., **4**, 527 (1965) and references therein.
 - Kresge A. J., Brennan J. F., Proc. Chem. Soc., **1963**, 215 and references therein.
 - Ingold C. K., et al., J. Chem. Soc., **1964**, 3900 and references therein.
 - Rausch M. D., van Wazer J. R., Inorg. Chem., **3**, 761 (1964).
 - Halpern J., Kettle S. F., Chem. and Ind., **1961**, 688; Mak T. C., Trotter J., J. Chem. Soc., **1962**, 3423.
 - Bullock J. I., Tuck D. G., J. Chem. Soc., **1965**, 1877 and references therein.
 - Carlin R. L., Rottman J., Dankleff M., Edwards J. O., Inorg. Chem., **1**, 182 (1962).
 - Brandon C. I., Acta Chem. Scand., **17**, 1363 (1963).
 - Nonhebel D. C., J. Chem. Soc., **1963**, 738.
 - Miano R. R., Plane R. A., Inorg. Chem., **3**, 987 (1964).

СОДЕРЖАНИЕ

Часть вторая. ХИМИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гл. 6. Водород	7
Общие замечания	7
6.1 Введение	7
6.2 Природа связи в соединениях водорода	9
6.3 Ион водорода	10
Гидриды и гидридные комплексы	15
6.4 Гидрид ион, H^- , солеобразные гидриды	15
6.5 Гидридные комплексы	18
6.6 Ковалентные соединения водорода	20
6.7 Другие гидриды	22
Водородная связь	25
6.8 Экспериментальные доказательства	25
6.9 Теория водородной связи	31
Особые свойства атома водорода и молекулы водорода	33
6.10 Изотопы водорода: дейтерий и тритий	33
6.11 Орто- и параводород	34
Сила протонных кислот в воде	36
6.12 Оксо кислоты	36
6.13 Общая теория отношений последовательных констант	38
6.14. Бинарные кислоты	40
6.15. Клатраты, гидраты газов и другие соединения включения	41
Литература	46
Гл. 7. Элементы первого короткого периода	48
7.1. Общий характер элементов	48
7.2. Потенциалы ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность	50
7.3. Образование двухэлектронных связей при участии пар электронов	52
Литература	56
Гл. 8. Литий	57
Общие замечания	57
8.1 Валентность и связь	57
8.2 Сравнение лития с его аналогами	58
Элемент	61

8.3 Распространение в природе, выделение и свойства	61
Соединения лития	62
8.4 Ионные соли, гидратированный ион Li^+	62
8.5 Литийорганические соединения	63
Литература	65
Гл. 9. Бериллий	67
Общие замечания	67
9.1 Образование ковалентной связи, стереохимия, координационное число	67
9.2 Сходство между бериллием и алюминием	70
Элемент	71
9.3. Нахождение в природе, выделение и свойства	71
Соединения бериллия	72
9.4 Галогениды оксо соли и двойные соединения бериллия	72
9.5 Амины водных растворов солей бериллия	73
9.6 Комплексы бериллия	74
9.7 Бериллийорганические соединения	76
9.8. Одновалентный бериллий	77
Литература	77
Гл. 10. Бор	78
Общие замечания	78
10.1 Электронное строение и связь	78
10.2 Ацидогидридные свойства бора	79
10.3 Сравнение бора с кремнием и германием	81
Элемент	82
10.1 Распространение в природе, выделение и свойства	82
Соединения бора	83
10.5 Бораты	83
10.6 Оксо соединения бора	83
10.7 Трехгалогенные соединения бора	84
10.8 Низшие галогениды бора	84
10.9 Гидриды бора и родственные им соединения	97
10.10 Конфигурация и связь в боранах	100
10.11 Соединения тесно примыкающие к боранам	106
10.12 Соединения бора с другими элементами	112
Литература	116
Гл. 11. Углерод	119
Общие замечания	119
Элемент	122
11.1 Агломерация углерода алмаз, графит	123
11.2 Слоистые соединения графита	127
Карбиды	129
Простые молекулярные соединения	133
11.3 Соединения углерода с галогенами	134
11.4 Окислы углерода	135
11.5 Соединения с C—N-связями. Цианиды и родственные соединения	139
11.6 Соединения с C—S-связями	145
Металлорганические соединения	146
11.7 Общий обзор типов металлорганических соединений	146

11.8 Мостиковые алкильные электронодефицитные соединения	149
11.9 Углеродные «комплексы»	152
Литература	153
Гл. 12. Азот	155
Общие замечания	155
12.1 Введение	155
12.2 Типы ковалентности в соединениях азота; стереохимия	156
Элемент	161
12.3. Распространение в природе и свойства	161
Соединения азота	164
12.4 Нитриды	164
12.5. Водородные соединения азота	164
12.6. Окислы азота	175
12.7. Кислородсодержащие кислоты азота	183
12.8. Соединения с галогенами	188
Литература	192
Гл. 13. Кислород	195
Общие замечания	195
13.1 Типы окислов	195
13.2. Ковалентные соединения, стереохимия кислорода	200
Элемент	203
13.3. Распространение в природе, свойства и аллотропия	203
Соединения кислорода	208
13.4. Диоксигенил-катион	208
13.5. Фториды кислорода OF_2 , O_2F_2 , O_3F_2 и O_4F_2	208
13.6. Перекись водорода H_2O_2	210
13.7. Перекиси, надперекиси и озониды	214
13.8. Другие перекисные соединения	216
Литература	217
Гл. 14. Фтор	220
Общие замечания	220
14.1 Введение	220
14.2 Типы фторидов	221
Элемент	224
14.3. Распространение в природе, выделение и свойства	224
Соединения фтора	225
14.4. Фтористый водород и его соли	225
14.5. Неорганические молекулярные фториды	229
14.6. Органические соединения фтора	230
Литература	233
Гл. 15. Стереохимия и химическая связь в соединениях непереходных элементов	235
15.1 Введение	235
Валентные углы, образованные атомами с заполненным октетом	236
15.2. Молекулы только с простыми связями	236
15.3. Молекулы с кратными связями	238
Валентные углы у атомов с валентными уровнями, содержащими более восьми электронов	244

15.4. Теория полной гибридизации	248
15.5. Теория трехцентровых связей	251
Кратные связи	254
15.6. sp - sp Связи	254
15.7. Использование внешних d -орбиталей	257
Литература	258
Гл. 16. I группа элементов: Na, K, Rb, Cs	259
Общие замечания	259
16.1 Введение	259
Элементы	262
16.2. Выделение и свойства	262
16.3. Растворы в жидком аммиаке, аминах и эфирах	263
Соединения элементов I группы	265
16.4. Окислы	265
16.5. Ионные соли	266
16.6. Металлоорганические соединения	269
Литература	269
Гл. 17. II группа элементов: Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	271
Общие замечания	271
17.1 Введение	271
Элементы	273
17.2. Распространение, выделение и свойства	273
Соединения элементов II группы	275
17.3. Бинарные соединения	275
17.4. Соли, их водные растворы и комплексные соединения M^{2+} -ионов	276
17.5. Одновалентный магний	277
17.6. Металлоорганические соединения	278
Литература	280
Гл. 18. III группа элементов: Al, Ga, In, Tl	281
Общие замечания	281
18.1. Электронные структуры и валентность	281
Элементы	283
18.2. Распространение, выделение и свойства	283
Химия элементов в трехвалентном состоянии	284
18.3. Химия водных растворов	284
18.4. Кислородные соединения	286
18.5. Галогениды	287
18.6. Другие бинарные соединения	289
18.7. Комплексные соединения	290
18.8. Гидриды и комплексные гидриды	293
18.9. Металлоорганические соединения	296
Соединения с низкой валентностью	299
18.10. Низшие валентности алюминия, галлия и индия	299
18.11. Таллий(I)	301
Литература	303
Гл. 19. IV группа элементов. Si, Ge, Sn, Pb	306
Общие замечания	306
19.1. Общая характеристика группы и стереохимия	306
Элементы	313
19.2. Распространение в природе, выделение и свойства	313

19 3 Аллотропные формы	315
Соединения элементов IV группы	316
19 4 Гидриды	316
19 5 Галогениды	317
19 6 Кислородные соединения кремния	319
19 7 Кислородные соединения германия, олова и свинца	326
19 8 Металлорганические соединения	327
19 9 Комплексные соединения	330
19 10 Другие соединения	331
19 11 Соединения низших степеней окисления	332
Литература	335
Гл. 20 V группа элементов: P, As, Sb, Bi	339
Общие замечания	339
20 1 Общая характеристика группы	339
20 2 Ковалентность и стереохимия	340
Элементы	343
20 3 Распространение	343
20 4 Элементарный фосфор	343
20 5 Мышьяк, сурьма и висмут в свободном виде	345
Бинарные соединения	345
20 6 Фосфиды, арсениды и арбиды	345
20 7 Гидриды	346
20 8 Галогениды	347
20 9 Окислы	352
20 10 Сульфиды	356
Другие соединения	358
20 11 Оксогалогениды	358
20 12 Соединения фосфония	358
20 13 Соединения фосфонитрила	359
20 14 Органические производные	361
20 15 Химия водных растворов катионов	364
Оксо-анионы	365
20 16 Кислородсодержащие кислоты фосфора и их анионы	365
20 17 Кислородсодержащие кислоты и анионы мышьяка, сурьмы и висмута	372
Литература	373
Гл. 21. VI группа элементов: S, Se, Te, Po	375
Общие замечания	375
21 1 Электронные структуры, валентность и стереохимия	375
21 2 Общая характеристика группы	376
Элементы	378
21 3 Распространение	378
21 4 Структура серы в свободном виде	378
21 5 Структуры селена, теллура и полония в свободном виде	381
21 6 Химические свойства элементов в свободном виде	382
Бинарные соединения	384
21 7 Соединения с водородом	384
21 8 Халькогениды металлов	385

21 9. Другие бинарные сульфиды	388
21 10 Галогениды	391
21 11. Окислы	397
Кислородсодержащие кислоты	401
21 12. Общие замечания	401
21 13. Сернистая кислота	402
21 14. Селенистая и теллуристая кислоты	404
21 15. Серная кислота	405
21 16. Селеновая и теллуровая кислоты	406
21 17. Пероксо кислоты	407
21 18. Тиосерная кислота	408
21 19. Гидросернистая кислота	409
21 20. Дитионовая кислота	410
21 21. Почтионаты	411
Оксогалогениды и оксогалогенидные кислоты	411
21 22. Оксогалогениды	411
21 23. Оксогалогенидные кислоты	414
Литература	415
Гл. 22. VII группа элементов: Cl, Br, I, At	419
Общие замечания	419
22 1. Электронные структуры и валентность	419
22 2. Псевдогалогениды	420
Элементы	421
22 3. Хлор	421
22 4. Бром	422
22 5. Йод	422
22 6. Астат, At. Элемент 85	423
22 7. Соединения галогенов с перекисью азота	424
Окислы, кислородсодержащие кислоты и их анионы	425
22 8. Окислы	425
22 9. Кислородсодержащие кислоты	428
Галогениды и галогенидные комплексы	430
22 10. Бинарные ионные галогениды	435
22 11. Ковалентные галогениды	437
22 12. Приготовление безводных галогенидов	438
22 13. Галогенидные комплексы	439
Положительное состояние окисления галогенов	441
22 14. Общие проявления электроположительности	441
22 15. Положительные ионы галогенов и соединения	442
Межгалогенные соединения	446
22 16. Общий обзор	446
22 17. Фториды галогенов	448
22 18. Полигалогенидные анионы	451
Литература	452
Гл. 23. Инертные газы	454
Элементы	454
23 1. Общая характеристика группы	454
23 2. Распространение, выделение и применение	455
23 3. Особые свойства гелия	456
Химия инертных газов	456
23 4. Химия ксенона	457
23 5. Химия других инертных газов	462
Литература	463

Гл. 24. Цинк, кадмий и ртуть	464
Общие замечания	464
24.1. Электронные структуры	464
24.2. Общая характеристика группы	465
Элементы	466
24.3. Распространение и выделение	466
24.4. Физические и химические свойства	467
Соединения цинка и кадмия	468
24.5. Окислы и гидроокиси	468
24.6. Сульфиды, селениды и теллуриды	469
24.7. Галогениды и галогенидные комплексы	470
24.8. Другие соли	472
24.9. Металлорганические соединения	473
24.10. Комплексные соединения; стереохимия	474
24.11. Одновалентный кадмий	475
Соединения ртути	476
24.12. Ион ртути(II) и равновесие $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+}$	476
24.13. Соединения ртути(I)	478
24.14. Окись и сульфид ртути(II)	479
24.15. Галогениды ртути(II)	480
24.16. Другие соли ртути(II)	481
24.17. Новые соединения ртути (II) с азотом	482
24.18. Ртутьорганические соединения	483
24.19. Комплексы ртути(II)	485
Литература	487

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон
СОВРЕМЕННАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ, ч. 2

Редактор Г. М. МАЛУЙЛОВА
Художник А. Акимова
Художественный редактор Соирин
Технический редактор Н. А. Исалева

Сдано в производство 24/I 1969 г.
Подписано к печати 22/VII 1969 г.
Бумага тип. № 1 60×90¹/₁₆=16,50 бум. л.
31,00 печ. л.
Уч.-изд. л. 28,99. Изд. № 3/5373
Цена 2 р. 27 к. Зак. 3679

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая Образцовая типография
имени А. А. Жданова
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
Москва, М-54, Воровская, 28